

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-253342

(43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.Cl. C03C 8/02
C03C 3/062
H01C 7/04

(21)Application number : 07-332417 (71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS &
CO

(22)Date of filing : 20.12.1995 (72)Inventor : HORMADALY JACOB

(30)Priority

Priority number : 94 359768 Priority date : 20.12.1994 Priority country : US

(54) CADMIUM-FREE AND LEAD-FREE THICK FILM PASTE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make the compsn. nontoxic and to lower its TCR (resistance temp. coefft.) by dispersing an Ru based conductive material, lead and Cd-free specific glass compsn. into an org. medium.

SOLUTION: A base solid composed of (A) 5 to 65 wt.% Lu based conductive material and (B) 95 to 35 wt.% glass compsn. contg. 5 to 70 mol.% BiO₃, 18 to 35 mol.% SiO₂, 0.1 to 40 mol.% CuO, 5 to 25 mol.% ZnO, 0.5 to 40 mol.% CoO, 0.5 to 4 mol.% Fe₂O₃ and 0.5 to 40 wt.% MnO and not contg. lead and Cd is mechanically mixed into (C) the org. medium at a ratio of A+B component/C component = 60/40 to 90/10. The paste-like compsn. which has consistency adequate for screen printing and rheology and is adequate for pattern formation of resistors or thermistors on a substrate is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a suitable thick-film-paste constituent to form the pattern of resistance or a thermistor on a substrate. (-- a --) -- a ruthenium -- a system -- conductivity -- an ingredient -- five - 65 -- % of the weight --; -- (-- b --) -- five - 70 -- a mol -- % -- BiO -- three -- 18-35-mol % of SiO₂, 0.1-40-mol % of CuO, 5-25-mol % of ZnO, 0.5-40-mol % of CoO, and 0.5-40-mol % of Fe₂O₃, And the thick-film-paste constituent characterized by containing a 95 - 35 % of the weight [of glass constituents which do not contain lead and cadmium] base solid including 0.5 - 40% of the weight of MnO, and distributing all of (a) and (b) in an organic medium.

[Claim 2] The thick-film-paste constituent characterized by being chosen from the group which said ruthenium system conductivity ingredient becomes from RuO₂, the compounds corresponding to the following general formula, and such mixture in claim 1.

(McBi2-c) O7-e -- here, M (M'd Ru2-d) The thing of the group who consists of an yttrium, an indium, and rare earth metals of the atomic numbers 57-71 which contains a kind at least, and M' c platinum, titanium, chromium, a rhodium, and whose antimony are kinds at least The number of the range of 0-2 and d are 0 - about 0.5 number, and when M' is a rhodium, are contingent [on d being the number of larger range than 1, when 0-1, or M is platinum and titanium], and e is the number of the range of 0-1.

[Claim 3] claim 1 -- setting -- further -- the following -- the 2nd glass constituent containing (1) and (2) -- containing -- (1) 65 - 85-mol glass forming oxide [% of]; -- this B-2 O₃ 25-55-mol % and SiO₂ 40-10-mol % and aluminum 2O₃, other glass forming oxides chosen from Bi₂O₃, ZrO(s)₂, and such mixture -- 30-0-mol % -- (2) 35 - 15-mol % glass denaturation oxide; to contain -- this With what does not exceed 10% of MgO with a 3-35-mol % alkaline-earth-metal oxide, and a 0-28-mol % permutation oxide CuO, Cu₂ What is chosen from O, ZnO(s), and such mixture, ** -- since -- it becomes essential -- among these -- any -- although -- the thick-film-paste constituent characterized by what ten-mol % is not exceeded, these sum totals do not exceed 80% of the total amount of said glass denaturation oxide, and said 2nd glass constituent does not contain lead and cadmium for.

[Claim 4] In claim 1 said glass 0.5-2-mol % of MgO, 0-20-mol % of BaO, B-2 O₃ [0-6-mol % of aluminum 2O₃, and 0-45-mol %], and 0-5-mol % of ZrO₂, 18-35-mol % of SiO₂, and 5-70-mol % of Bi₂O₃, 0-25-mol % of ZnO, 0.2-40-mol % of CuO, 0.1-40-mol % of CoO, and 0.5-40-mol % of Fe₂O₃ And thick-film-paste constituent characterized by containing 0.5-40-mol % of MnO, and the glass constituent concerned not containing lead and cadmium.

[Claim 5] claim 1 -- setting -- said conductive ingredient -- Bi₂ Ru 2O₇ it is -- thick-film-paste constituent characterized by things.

[Claim 6] The thick-film-paste constituent with which said conductive ingredient is characterized by there being BiGdRu₂ O₇ in claim 1.

[Claim 7] claim 1 -- setting -- said conductive ingredient -- Bi_{1.5} Cu_{0.5} Ru 2O_{6.1} it is -- thick-film-paste constituent characterized by things.

[Claim 8] claim 1 -- setting -- said conductive ingredient -- RuO₂ it is -- thick-film-paste constituent characterized by things.

[Claim 9] claim 1 -- setting -- said conductive ingredient -- Co₂ RuO₄ it is -- thick-film-paste constituent characterized by things.

[Claim 10] It is the resistor characterized by having the thick film of the constituent of claim 1 on a

ceramic substrate, and calcinating said thick film, and for said organic medium volatilizing, and having become the liquid phase of said sintered glass.

[Claim 11] (a) the process which forms the thick layer by which the dispersing element of claim 1 was patternized, and (b) -- the process which dries said thick layer, and (c) -- the manufacture approach of the resistor characterized by including the process calcinated so that said organic medium may volatilize, said glass may sinter said dried layer and it may become the liquid phase.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] the glass frits in which especially this invention does not contain cadmium and lead as a binder about a thick-film-paste constituent -- using -- a conductor -- it is related with the thick-film-paste constituent which uses a ruthenium system compound for a phase. The constituent of this invention is used in order to manufacture a thick film resistor and a thermistor.

[0002] In addition, when description of this description refers to the number of the United States patent application concerned based on the basic slack United States patent application 08th of the priority of this application / publication of the description of No. 359,768 (December 20, 1994 application), the written content of the description of the United States patent application concerned shall constitute some of these descriptions.

[0003]

[Description of the Prior Art] A thick-film ingredient is the mixture which mixed a metal, glass, and/or ceramic powder in the organic vehicle. These ingredients are applied on a non-conductive substrate, and form conductivity, resistance, or the insulating film. A thick-film ingredient is widely used for an electro nick and light electrical appliance components.

[0004] It depends for the property of each constituent on the specific component which constitutes the constituent concerned. All constituents contain three major components. An electric conduction phase determines an electrical property and affects the mechanical property of the final film. a conductor -- a constituent -- a conductor -- generally a phase is the mixture of noble metals or noble metals. Generally in a resistance constituent, a conductive phase is a metallic oxide. Generally in a dielectric constituent, a functional phase is glass or a ceramic.

[0005] The binder of a constituent is usually glass, a crystal oxide, or both mixture. A binder fixes the film of each other and pastes it up on a substrate. A binder affects the mechanical property of the final film again.

[0006] The vehicle of a constituent is the organic solvent solution of polymers. A vehicle determines the application property of a constituent.

[0007] Generally in the constituent, the functional phase and the binder are distributed in the vehicle that it is powdered and thoroughly.

[0008] A thick-film ingredient is applied on a substrate. Although a substrate serves as a base material of the final film, it may have electric functions, such as a capacitor dielectric. Generally a substrate ingredient is non-conductive.

[0009] A common substrate ingredient is a ceramic most. A high grade (generally 96%) aluminum oxide is used most widely. For a special application, titanate ceramics, a mica, various beryllium oxide, and other various substrates are used. Generally these are used for electric [specific] and the specific mechanical property which are demanded for the application.

[0010] Like a display, glass is used for the application which must be transparent.

[0011] A thick-film technique is clarified by the process to the same extent as an ingredient and an application. The processes of a fundamental thick-film process are screen-stencil, desiccation, and baking. Generally a thick-film constituent is applied by screen-stencil on a substrate. Dipping, banding, brushing, or spraying is occasionally used to an irregular substrate. (Thick-film TF) resistors and thermistor pastes are used for the ceramic circuit board. Thermistor **** are the

temperature coefficient of resistance large heat induction resistors, and there are two kinds of these. The first class shows a forward change of resistance with a temperature rise (PTC), and the second class shows a negative change of resistance with a temperature rise (NTC). NTC thermistors usually consist of a sintered semiconductor material, and it is used in order to create the component which shows the resistance of 10-1,000,000 ohms at a room temperature. The operating range of such thermistors spreads in 75-1275K. Therefore, these offer the wide range activity as a temperature sensor.

[0012] However, as for thermistors, the application as the capacitor inductor of an electronic time delay and low frequency oscillator, surge suppressor, an electrical potential difference or a current limiting gas pressure sensor, a thermally conductive detector, a liquid or a gas flow sensor and a solid-state, or a liquid level indicator etc. is used broadly. Various constituents are indicated by the reference about processing in an air (oxidizing quality) ambient atmosphere. Most of these constituents are based on the lead cadmium NIUMU glass it is incomparable to the ruthenium compounds as a conductive phase, and a binder, and it needs an air (oxidizing quality) ambient atmosphere.

[0013] LaB6 And conductive phases, such as doped tin oxide, are indicated as what is processed by inactive and the reducing atmosphere. These constituents contain the glass which does not contain lead and cadmium NIUMU. However, since a conductive phase oxidizes in air, these constituents cannot be processed in air. Oxidation in air makes these conductive phases unsuitable at the application of an insulator (LaB6) and a resistor for an essential change of an electrical property (doped SnO2).

[0014] The pastes of the conventional resistance are; usual, and $\geq 10 \text{ ohms} / \text{cm}^2$ in the inclination to have a forward high temperature coefficient of resistance (TCR) in low resistance. TCR usually adds a TCR driver to them to a low thing with these resistance pastes. however, magnesium oxide and Nb 2O5 And TiO2 etc. -- if a TCR driver is added to the small thing of TCR, resistance will also increase. In order to compensate the increment in resistance, a conductive phase is usually added more. As a result of optimizing TCR and resistance, a conductive phase serves as a high volume part, and the glassiness phase of conventional low resistive paste decreases. This processing influences the stability of low resistive paste, and is inferior to the resistive paste of $100 \text{ ohm} / \text{cm}^2$ of the range - $100 \text{ kohm} / \text{cm}^2$ in stability whenever [middle].

[0015] The TF thermistor constituent, especially NTC (negative temperature coefficient of resistance) type thing has larger TCR by low resistance. Furthermore, it is difficult to manufacture low resistance NTC pastes. Although the thick-film thermistor paste of the NTC type which TCR increases is indicated by it when R decreases in U.S. Pat. No. 5,122,302 of Jay HORUMADARI (J. Hormadaly), only the range of $1 \text{ kohm} / \text{cm}^2$ - $1 \text{ M ohm} / \text{cm}^2$ is only indicated.

[0016] Here, the nearest conventional technique that the applicant knows at the event of application is listed to a degree. U.S. Pat. No. 4,707,346 of Jay HORUMADARI (J. Hormadaly), To No. 4,613,539 and No. 4,966,926 of Py DONOFUYU (P. Donohue) LaB6, and Sn2-xa2-y-z Nby Snz O7-x-z/2 (here) Conductive layers, such as a constituent of the tantalum and/or the tin oxide conductivity ingredient by which the niobium dope was carried out which uses the pyrochlore phase of $x=0-0.55; y=0-2; z=0-0.5$ as the base, are indicated. These ingredients are applicable to preparation of the thick-film resistance constituent of a wide range electro nick and light electrical appliance components. These ingredients are processed in inactive or a reducing atmosphere including the glass which does not contain cadmium NIUMU and lead. Since a conductive phase oxidizes, these cannot be processed in air. The oxidation in air makes these conductive phases unsuitable at an insulator (LaB6) and the application of resistance for an essential change of an electrical property (doped SnO2).

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, that whose water resisting property which it is nonpoisonous, and the melting point is low by the frit system in which lead and cadmium are not contained, and gives expansion and the outstanding wettability is whenever [middle] is not known for the application in the constituent mentioned above in this industry. Therefore, the glass frit which does not contain the lead known noting that this invention is useful to the formula of a thick-film-paste constituent, and cadmium NIUMU in the efforts and conflict **** which reduce or remove

lead and cadmium NIUMU from the product of the extensive class containing a glass frit is dealt with. The constituent of this invention offers the thick film which is nonpoisonous to the resistance and the thermistor constituent which are used now, and does not contain cadmium NIUMU and lead in them.

[0018] The object of this invention is offering the resistance pastes which do not contain following passage:, and Cd and Pd.;

- Offer the approach of making TCR of a low resistance constituent low, without using the conventional TCR drivers.;

- It is improving [an existing technique]; by making low offering-low resistance NTC thermistors; and - resistance, and eliminating the activity of TCR drivers.

[0019]

[Means for Solving the Problem] The 1st mode of this invention which solves said technical problem is a suitable thick-film-paste constituent to form the pattern of resistance or a thermistor on a substrate. (-- a --) -- a ruthenium -- a system -- conductivity -- an ingredient -- five - 65 -- % of the weight --; -- (-- b --) -- five - 70 -- a mol -- % -- BiO -- three -- 18-35-mol % of SiO₂, 0.1-40-mol % of CuO, 5-25-mol % of ZnO, 0.5-40-mol % of CoO, and 0.5-40-mol % of Fe₂O₃, And a 95 - 35 % of the weight [of glass constituents which do not contain lead and cadmium] base solid is contained including 0.5 - 40% of the weight of MnO, and it is in the thick-film-paste constituent characterized by distributing all of (a) and (b) in an organic medium.

[0020] Here, said ruthenium system conductivity ingredient is chosen from the group which consists of RuO₂, compounds corresponding to the following general formula, and such mixture.

[0021]

(McBi₂-c) O₇-e -- here, M (M'd Ru₂-d) The thing of the group who consists of an yttrium, an indium, and rare earth metals of the atomic numbers 57-71 which contains a kind at least, and M' c platinum, titanium, chromium, a rhodium, and whose antimony are kinds at least The number of the range of 0-2 and d are 0 - about 0.5 number, and when M' is a rhodium, are contingent [on d being the number of larger range than 1, when 0-1, or M is platinum and titanium], and e is the number of the range of 0-1.

[0022] moreover, the thick-film-paste constituent of this invention -- for example, -- further -- the following -- the 2nd glass constituent containing (1) and (2) -- containing -- (1) 65 - 85-mol glass forming oxide [% of]; -- this B-2 O₃ 25-55-mol % and SiO₂ 40-10-mol % and aluminum 2O₃, Bi 2O₃ and ZrO₂ and other glass forming oxides chosen from such mixture -- 30-0-mol % -- (2) 35 - 15-mol % glass denaturation oxide; to contain -- this With what does not exceed 10% of MgO with a 3-35-mol % alkaline-earth-metal oxide, and a 0-28-mol % permutation oxide What is chosen from CuO, Cu₂ O, ZnO(s), and such mixture, ** -- since -- it becomes essential -- among these -- any -- although -- ten-mol % is not exceeded, these sum totals do not exceed 80% of the total amount of said glass denaturation oxide, and said 2nd glass constituent does not contain lead and cadmium

[0023] Said glass Moreover, for example, 0.5-2-mol % of MgO, 0-20-mol % of BaO, B-2 O₃ [0-6-mol % of aluminum 2O₃, and 0-45 mol %], and 0-5-mol % of ZrO₂, 18-35-mol % of SiO₂, and 5-70-mol % of Bi 2O₃, 0-25-mol % of ZnO, 0.2-40-mol % of CuO, 0.1-40-mol % of CoO, and 0.5-40-mol % of Fe₂O₃ And 0.5-40-mol % of MnO is contained, and the glass presentation concerned does not contain lead and cadmium.

[0024] moreover, said conductive ingredient -- for example, Bi₂ Ru 2O₇ it is .

[0025] moreover, said conductive ingredient -- for example, BiGdRu 2O₇ it is .

[0026] moreover, said conductive ingredient -- for example, Bi_{1.5} Cu_{0.5} Ru 2O_{6.1} it is .

[0027] moreover, said conductive ingredient -- for example, RuO₂ it is .

[0028] moreover, said conductive ingredient -- for example, Co₂ RuO₄ it is .

[0029] Other modes of this invention have the thick film of the constituent of the 1st mode on a ceramic substrate, and it is in the resistor characterized by being calcinated, for said organic medium volatilizing and said thick film serving as the liquid phase of said sintered glass.

[0030] The mode of further others of this invention is in the manufacture approach of the resistor characterized by including the process calcinated so that said organic medium may volatilize, said glass may sinter the process which forms the thick layer by which the dispersing element of (a) claim 1 was patternized, and the layer by which the process which dries said thick layer, and the (b) (c)

aforementioned desiccation were carried out and it may become the liquid phase.

[0031]

[Embodiment of the Invention]

A. Since the inorganic binder frit is required for association of the sintered activity phase (metal, resistor, and dielectric) fine particles, all the wetting properties over metal powder and a substrate are important properties as well as the viscosity of the frit under softening temperature and baking. The particle size of a frit is not restricted in criticality and, typically, a useful frit has suitably about 0.5-4.5 microns of mean particle diameter of about 1-3 microns in this invention. the amount of a binder -- typical -- about 1- of a conductive constituent (except for an organic medium) -- it is about 10 - 70 % of the weight still more preferably about five to 85% of the weight preferably 95% of the weight. Generally the wetting with the liquid on the front face of a solid-state is determined by the contact angle formed between a liquid-solid-state interface and the tangent on the front face of a liquid in a contact. The glass which the wettability shown is good and needs it to soak the predetermined surface area of a solid thoroughly decreases, so that a contact angle is small. A suitable burning temperature is 600 degrees C - 1000 degrees C.

[0032] A frit is the important component of a constituent and helps to make distortion between a thick film conductor and a substrate into min. This minimization is dependent on that thermal expansion nature, each elastic modulus, and relative thickness.

[0033] The conventional glass of a resistor and a thermistor constituent came as the base in cadmium NIUMU and lead frits. In order to cope with the present toxicity and an environmental problem, eliminating lead and cadmium from a constituent has softening temperature and a low fluidity, and, moreover, the range of the selection which finds out the suitable glass of having wettability, thermal expansion, and a required property is restricted. This invention is component:Bi 2O₃, SiO₂, and CuO, Zn, Co and Fe 2O₃. And the projecting engine performance which does not expect MnO in the textile-glass-yarn train used as the base is dealt with.

[0034] The above-mentioned glass may be blended with the 2nd glass in presentation. The glass used as the 2nd glass by this invention is borosilicate glass containing 65-85-mol % of glass forming oxides and, and 35-15-mol % glass denaturation oxides.

[0035] B-2 O₃ by which the 1st glass forming oxide is used by 22 - 55% of concentration into glass SiO₂ used by 40 - 10% of concentration into glass it is . Glass is at least 25% of B-2 O₃, in order to secure that the viscosity of glass under baking does not become high too much. It must contain. However, B-2 O₃ When a content exceeds about 55%, there is an inclination for the endurance of glass to fall to the level which is not accepted.

[0036] glass -- again -- conditional [to 30% of concentration] -- the glass forming oxide may be included. such conditional -- as a glass forming oxide, aluminum 2O₃, Bi 2O₃, ZrO(s)₂, and such mixture can be mentioned. conditional [these] -- although a glass forming oxide is taken into consideration for the applications of this invention intrinsically [no], as for glass, it is desirable too that such 2nd glass forming oxide is included 15% preferably about 10% at least. Especially, it is Bi 2O₃. Since the viscosity of glass is made low and the firing range of glass is increased, it is desirable. On the other hand, it is aluminum 2O₃. It is desirable although it not only increases the glass formation range, but the endurance is improved.

[0037] The main glass modifiers used into the 2nd [of the arbitration of this invention] glass are alkaline-earth-metal oxides, and this can be used to 35% of all glass. an alkaline-earth-metal oxide -- each -- or it can use with mixture. However, when exposed to thick-film processing conditions, it is desirable to use MgO which does not exceed 10% so that glass may not become crystallizing. the 1st alkaline-earth-metal oxide glass denaturant to 80% -- ZnO, Cux O (Cu₂ O or CuO), or ZrO₂ etc. -- the 2nd -- or it can transpose to substitution glass denaturant. However, the glass binder should contain only the amount which does not exceed 15% for any of these substitution glass formers they are so that the viscosity of glass in burning temperature may not change too much highly.

[0038] This invention is not limited to the explanation mentioned above. Furthermore, even the glass which does not contain the single cadmium and the lead which have the range obtained by blending the glass beyond two sorts or it of the examples 1-10 of a table 1 with the example 11 of a table may extend, and the presentation range where this invention was indicated may be obtained. Furthermore, the presentation range of this invention may be obtained [mix / manufacturing a kind of glass or /

mixing two sorts or the suitable glass beyond it, or / with a suitable crystal phase / glass] again.

[0039] B. Electric functional material this invention relates to the resistance constituent whose main conductive phases are ruthenium oxide systems. In the actual condition of the industry of a ruthenium oxide system resistor, this is RuO₂. It is known with the thing containing the ruthenium compound corresponding to the following general formula.

[0040]

(McBi₂-c) O₇-e -- here, M (M'd Ru₂-d) The thing of the group who consists of an yttrium, an indium, and rare earth metals of the atomic numbers 57-71 which contains a kind at least, and M' c platinum, titanium, chromium, a rhodium, and whose antimony are kinds at least The number of the range of 0-2 and d are 0 - about 0.5 number, when M' is a rhodium, d is 0-1, or when M is platinum and titanium, are contingent [on d being the number of larger range than 1], and e is the number of the range of 0-1.

[0041] These compounds and the manufacture approach of those are indicated by U.S. Pat. No. 3,583,931 of bow CHADO (Bouchard), and the German patent application OS No. 1,816,105, and these are taken in as reference here.

[0042] The particle size of the ruthenium content ingredient mentioned above is not restricted in criticality from the standpoint of the technical effectiveness of this invention. However, of course, although it is usually screen-stencil, it should consider as the particle size suitable for the approach and baking conditions for which they are applied. Therefore, a metallic material particle should not be made larger than 10 micrometers, and should be made it is desirable and smaller than about 5 micrometers. Actually, the particle size of the metal which can come to hand is low to about 0.1 micrometers. Mean particle diameter is desirable to at least 5m² / g, and a pan, and a ruthenium component has the desirable thing of at least 8m² / g.

[0043] As a suitable ruthenium compound, it is Bi₂ Ru₂O₇. And RuO₂ It can mention. the suitable thing especially for the application of this invention -- RuO₂ etc. -- it is the pyrochlore Mr. poly NARI (polynary) oxide of Ru, such as ruthenium system oxide, a bismuth, and a ruthenium acid bismuth gadolinium.

[0044] A cobalt ruthenium ingredient is usually used by 15% of the weight or more of concentration to a compound solid. 30 - 50 % of the weight is desirable especially 30 to 60% of the weight.

[0045] Since an ingredient becomes more effective in the function, as for a cobalt ruthenium, it is desirable to have high surface area. The surface area of 2/gm is desirable at least 0.5m. Typically, it is Co₂ RuO₄ used for this invention. It has the surface area of 2/gm about 0.8m.

[0046] It can manufacture very easily and a cobalt ruthenium is (1) CO₃O₄. And RuO₂ Aquosity DISUPASHON (dispersing element) is formed, (2) DISUPASHON is dried, and a cobalt ruthenium is generated by subsequently calcinating at least DISUPASHON which carried out (3) desiccation in air at the temperature of about 850 degrees C.

[0047] Usually, Co₃O₄ of a stoichiometry-amount And RuO₂ Using is desirable. However, somewhat superfluous RuO₂ It is not harmful to the effectiveness of a cobalt ruthenium ingredient at all. When it reacts with an alumina container, it should be cautious of little CoAl₂O₄ being formed. However, this is easily avoidable by using the container of platinum or the inactive ingredient of **.

[0048] In the case of the ruthenate component of this invention, although the particle size of ruthenium acid cobalt is not restricted in criticality, it should be made a suitable particle size for the approach by which a constituent is applied.

[0049] Furthermore, it is RuO₂ by baking. RuO₂ which is the ruthenium compound to generate A precursor is also used suitable for this invention and any mixture of these ingredients can use it. suitable non-pyrochlore RuO₂ the example of a type of a precursor -- a ruthenium metal, ruthenium resinate, BaRuO₃, Ba₂ RuO₄, CaRuO₃, Co₂ RuO₄, LaRuO₃, and Li₂ RuO₃ it is .

[0050] As for a constituent, it is desirable that a ruthenium system component may also be included five to 75% of the weight, and is included ten to 60% of the weight.

[0051] C. Mechanical mixing (for example, roll mill) is intrinsically mixed with an inactive liquid medium (vehicle), and an organic medium inorganic particle forms the paste Mr. constituent which has the suitable consistency and suitable rheology for screen-stencil. This paste Mr. constituent is printed as a "thick film" on the conventional dielectric substrate by the conventional approach.

[0052] Each inactive liquid may be used as a vehicle. Various organic liquids are independent or may be used [additives / other / a thick-film-ized agent, a stabilizing agent, and/or / usual] with a vehicle. the example of a type of the organic liquid which can be used -- fatty alcohol; -- it is the solution of solvents, such as solution [of resin, such as polymethacrylates of terpenes /, such as ester; pineapple oil of such alcohols, for example, acetic ester, and propionic-acid ester, terpeneol, and its prototype, /, and lower alcohol,]; and pineapple oil of ethyl cellulose, and the ethylene glycol MONOASETETO monobutyl ether. A suitable vehicle uses ethyl cellulose and beta-terpineol as the base. The vehicle may contain volatile fluid, in order to promote the quick coagulation after being applied to the substrate.

[0053] In DISUPASHON, the ratio of a vehicle to a solid-state object can change considerably, and is dependent on the class of the approach by which DISUPASHON is applied, and vehicle used. Usually, in order to attain good coverage (applicability), DISUPASHON contains 60 - 90% of solid-state object, and 40 - 10% of vehicle complementary. The constituent of this invention may deform by, of course adding other ingredients which do not affect the useful property. Such a formula is well known to this contractor.

[0054] A paste is conveniently prepared by the three-step roll mill. Typically, the viscosity of a paste is the Brookfield (Brookfield) HBT viscometer, and into low, when it measures with a high shear rate, it goes into the range given in the following table 1.

[0055]

[A table 1]

せん断速度 (s e c ⁻¹)	粘度 (P a - s)
0 . 2	1 0 0 ~ 5 0 0 0 3 0 0 ~ 2 0 0 0 (好適) 6 0 0 ~ 1 5 0 0 (最も好適)
4	4 0 ~ 4 0 0 1 0 0 ~ 2 5 0 (好適) 1 4 0 ~ 2 0 0 (最も好適)
3 8 4	7 ~ 4 0 1 0 ~ 2 5 (好適) 1 2 ~ 1 8 (最も好適)

[0056] The amount of the vehicle used is determined by the viscosity of a formula of a final request.

[0057] (Test procedure) The temperature coefficient of resistance (TCR) in an elevated temperature and low temperature is : [0058] calculated as follows.

[Equation 1]

Elevated-temperature TCR= [(R125 ** - R25 degree C) / R25 degree C] x (10,000) ppm/** low-temperature TCR=[(R-55 ** - R25 degree C) / R25 degree - C] x (-12,500) ppm/** R25 degree C, The value of an elevated temperature and low temperature TCR is the average, and the R25 degree C value was standardized by the desiccation printing thickness of 25 microns, and resistivity is 25-micron desiccation printing thickness, and was expressed with the ohmage of per an unit area (square). The standardization of two or more trial values was calculated with the following relational expression.

[0059]

[Equation 2]

Standardization resistivity = [(average of measurement resistance) x (average of desiccation printing thickness (micron))] / 25-micron coefficient of dispersion (valve flow coefficient) is functions of the average of the examined resistance, and each resistivity, and is expressed as relational expression of Rav.

[0060]

[Equation 3]

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (R_i - R_{av})^2}{n - 1}}$$

ここで、 R_i = 個々のサンプルの測定抵抗率

R_{av} = 計算された全てのサンプルの平均抵抗率 ($\sum_i R_i / n$)

n = サンプルの数

$CV = (\sigma / R) \times 100 (\%)$

[0061] (Resistivity measurement and count) A trial substrate is laid on the terminal post in the chamber by which temperature was controlled, and it connects with a digital ohmmeter (ohm-meter) electrically. The temperature in a chamber is adjusted at 25 degrees C, is equilibrated with them, and measures and records the resistivity of each substrate after that.

[0062] Next, it goes up at 125 degrees C, temperature of a chamber is made into equilibrium, and the resistivity of each substrate is measured and recorded again after that.

[0063] Next, the temperature of a chamber is cooled at -55 degrees C, it is made equilibrium, and low-temperature resistivity is measured and recorded.

[0064] (Glass preparation) Preparation of a glass frit forms a frit by being known well, for example, pouring out into water the constituent which fused the glass component of each other and fused it in the form of the oxide of a component. Of course, it is good as any compounds which obtain a desired oxide on the usual conditions of frit manufacture of the ingredient of a batch. For example, boron oxide is obtained from a boric acid,; diacid-ized silicon is manufactured from Flint, and; barium oxide is manufactured from a barium carbonate, and is; etc. Since particle size of a frit is made small and preferably obtains the frit of a uniform particle size substantially, glass is ground by the ball mill which used water. Glass is the conventional glass manufacturing technology and is prepared by mixing at a rate of a request of a desired component, heating mixture, and considering as melt. Heating is peak temperature and performs only time amount which melt serves as a liquid on the whole, and becomes uniform as known for this industry. In the actual condition, by shaking and moving in the polyethylene ranger who has a plastic bowl, preliminary mixing is carried out and melting of the component is carried out in the crucible made from platinum of predetermined temperature after that. Melt is heated at the peak temperature of 1100 degrees C - 1400 degrees C for 1 to 1.5 hours. Then, melt is poured out into chilled water. The maximum temperature of the water between quenching is low suppressed, as long as it can do by raising the ratio of water to melt. The remaining water which dries in air the rough frit separated from water and which is a methanol is especially removed immediately by things in a twist or water. The ball mill of the rough frit is carried out in the alumina container which used alumina balls for 3 to 15 hours. An alumina is made not to exist from an ingredient in ejection and an observation limitation which will be measured by the X diffraction even if it is. After taking out the ground frit slurry from a mill, a superfluous solvent is removed by the decantation and frit powder is air-dried at a room temperature.

Subsequently the dried powder removes a large particle through the screen of 325 meshes.

[0065] The two properties with a main frit are amorphous (amorphous) or forming a crystal ingredient assisting the liquid phase which has sintered the inorganic crystal particle ingredient, and by devitrifying in heating / cooling cycle (baking cycle) in manufacture of a thick-film constituent. In this devitrification process, it can obtain any of polycrystal which have a different presentation the single crystal phase which has the same presentation as an amorphous (glassiness) ingredient precursor, or a glass ingredient precursor is.

[0066] (Constituent preparation) In preparation of the constituent of this invention, the particle of an inorganic solid-state object is mixed on an organic carrier, suitable equipment like a three-step ball mill distributes, and suspension is formed, consequently viscosity obtains the constituent of about 100-150 pascal and a second with the shear rate of 4sec-1.

[0067] In the following examples, mixing was carried out as follows. The organic medium used in

[0068] Next, the 5 remaining% which consists of organic components of a paste is added, and it adjusts so that the viscosity after preparing all resin contents may go into the range of 140 - 200 Pa-s with the shear rate of 4sec-1. Next, on substrates, such as an alumina ceramic, by approaches, such as screen-stencil, wet thickness usually applies 35-70 microns of about 30-80 microns of constituents preferably so that it may become 40-50 microns. Although the constituent of this invention can be printed on a substrate with either the conventional automatic printing machine or a manual printing machine, it is good preferably to use the automatic screen stencil technique using a 200-325-mesh screen. Subsequently, from 200 degrees C, at low temperature, it is about 150 degrees C preferably, and a printing pattern is dried in 5 - 15 minutes, and before baking. Baking for sintering both inorganic binder and pulverized particle metal is suitably carried out at the band-conveyor furnace which has predetermined temperature distribution and which was ventilated good. Here, in predetermined temperature distribution, there is a cooling-down cycle which the organic material was burned to nothing and carried out at about 300-600 degrees C, then the about 700-1000-degree C maximum-temperature section continued for about 5 - 15 minutes, and was controlled after that. The last cooling-down cycle is for preventing substrate crushing which may take place by fault baking, the chemical reaction in an intermediate temperature which is not demanded, or too quick cooling-down. As for the whole baking processing, it is desirable to be carried out for about 1 hour for about 20 until it reaches burning temperature - 25 minutes including about 20 for [in burning temperature] about 10 minutes and in cooling-down - 25 minutes. In a certain example, the total cycle time turns into 30 minutes and short time amount.

[0070] The presentation shown by mol % was shown in a table 2 with the glass (example 11) which available Cd and available Pb do not contain commercially. all experiment glass -- SiO₂ 30.0-mol % -- containing -- other 70-mol % -- the example 2 of a table 2 -- like -- Bi₂O₃ from -- becoming -- or a transition-metals oxide and Bi₂O₃ It is combination. Bi₂O₃-SiO₂ A system is a very powerful solvent to transition metals, and is SiO₂. When concentration is fixed to 30-mol%, these glass can dissolve a substantial quantity of a transition-metals oxide.

[A table 2]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web/cgi_ejje

42.35 Bi₂O₃ 35.0 70.0 30.0 50.0 50.0 30.0 50.0 30.0 50.0 30.0 5.00 SiO₂ 30.0 30.0 30.0 30.0 30.0 30.0 30.0 30.0 30.0 17.40 ZrO₂ -- -- -- -- -- The following (examples 12-16) sample explains the applicability as new bismuthate glass for TF resistors. Furthermore, improvement in a property and breadth of the resistance range may be realized by addition of fillers and TCR drivers.

[0072]

[A table 3]

	組成 (重量%)				
実施例 No.	12	13	14	15	16
(Bi,Gd)Ru ₂ O ₇	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
実施例11ガラス	-	40.0	10.0	20.0	30.0
実施例2ガラス	40.0	-	30.0	20.0	10.0
有機媒体100 %までの残量	—————→				
R (Ω/□/mil)	265.3	1318.2	868.4	585.7	2441.1
CV (%)	4.34	9.00	5.12	8.17	7.14
HTCR (ppm/℃)	-1128	287.7	-814.2	-403.5	-364.2
CTCR (ppm/℃)	-2199	198.3	-1483.0	-747.3	-646.9

[0073] * Examples 14, 15, and 16 were prepared by carrying out the suitable amount blend of the examples 12 and 13. (Examples 12 and 13 were prepared by the roll mill.)

The property of examples 12-16 is shown in a table 3, drawing 1, and drawing 2 R> 2. a table 3 -- the glass (70 m/o Bi₂O₃;30 m/o SiO₂) of an example 2 -- giving very negative TCR and completely low resistivity is shown. The blend with an example 11 increases resistivity and HTCR, and decrease in number a gap (HTCR-CTCR). When the constituent which has low TCR and a low gap has the ratio of (example 11)/(example 11+ example 2) in the range of 0.9-1.0, it is obtained, and drawing 2 shows that the resistivity of the range of this ratio (drawing 1) is 1.5kohm/**/mil.

[0074] (Examples 17-21)

[0075]

[A table 4]

	組成 (重量%)				
実施例 No.	17	18	19	20	21
(Bi,Gd)Ru ₂ O ₇	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
実施例11ガラス	-	50.0	12.5	25.0	37.5
実施例2ガラス	50.0	-	37.5	25.0	12.5
有機媒体100 %までの残量	—————→				
R (krΩ/□/mil)	0.744	30.809	11.786	15.485	too high > 80 MΩ
CV (%)	4.05	27.4	10.6	25.0	
HTCR (ppm/℃)	-1025	414.8	-945.8	-559.7	
CTCR (ppm/℃)	-1944	299.2	-1728.0	-1017.0	

[0076] * Examples 19, 20, and 21 were prepared when the suitable amount of examples 17 and 18 blended. (Examples 17 and 18 were prepared by the roll mill.)

(Bi,Gd)Ru₂O₇ 20% of the weight of the examples 17-21 are shown in a table 4, drawing 3, and drawing 4.

[0077] Again, remarkable they are the increments in TCR and R brought about by addition of low

[which was brought about with bismuthate glass / TCR], and example 11 glass. Here, the gap (HTCR-CTCR) decreased by addition of example 11 glass again. Low [TCR], a low gap, and higher resistance (drawing 3 and drawing 4 $R > 4$) seem to be the times of the ratio of (example 11)/(example 11+ example 2 glass) being in the range of 0.9-1.0.

[0078] (Examples 22-26) bismuthate with the same electrical property -- RuO₂ etc. -- being attained by using other conductors is shown in a table 5, drawing 5 , and drawing 6 .

[0079]

[A table 5]

	組成 (重量%)				
実施例No.	22	23	24	25	26
RuO ₂	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
実施例11ガラス	-	50.0	12.5	25.0	37.5
実施例2ガラス	50.0	-	37.5	25.0	12.5
有機媒体100 %までの残量 \longrightarrow					
R (Ω / \square / mil)	32.46	41.84	25.71	31.679	35.10
C V (%)	6.47	7.52	4.38	3.04	3.78
HTCR (ppm / $^{\circ}$ C)	-844.9	647.9	370.2	719.9	654.4
CTCR (ppm / $^{\circ}$ C)	-1022.0	656.5	263.6	718.5	652.2

[0080] * Examples 24, 25, and 26 were prepared when the suitable amount of examples 22 and 23 blended. (Examples 22 and 23 were prepared by the roll mill.)

A table 5, drawing 5 , and drawing 6 indicate it that it is very low [TCR] simultaneously to be low resistivity with RuO₂ / bismuthate glass (22). These are unique properties, and if TCR increases, resistance will usually decrease. ; useful although this unique property is used for an existing product -- if these new bismuthate glass is added to an existing low resistance constituent, it will be predicted that it becomes low [TCR], resistivity is decreased and existence of the TCR drivers (Nb 2O₅ and MnO_x) which probably strengthen stability can be eliminated. As for low [of this system / TCR], and the constituent of a gap, the ratio of (example 11)/(example 11+ example 2 glass) is located in the range of 1.6-2.4 (drawing 6). ; with the increment useful at the time of high resistance (R) in HTCR in the glass of an example 11 -- TCR decreases with R, and the increment in HTCR falls TCR more and usually permits addition of the TCR drivers which improve the handling nature and the noise (it is usually RuO₂ problem of system resistance) at the time. [high / R]

[0081] (Examples 27-31) A table 6, drawing 7 , and drawing 8 are the glass of the example 3 which are other conductive Bi₂ Ru 2O₇ and (ruthenium acid bismuth) copper content bismuthate glass, and 30Bi₂ O₃ 40CuO_x 30SiO₂. The activity is shown.

[0082]

[A table 6]

実施例 No.	組成 (重量%)				
	27	28	29	30	31
Bi ₂ Ru ₂ O ₇	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
実施例11ガラス	-	40.0	10.0	20.0	30.0
実施例3ガラス	40.0	-	30.0	20.0	10.0
有機媒体100 %までの残量	—————				
R (Ω/□/mil)	226.1	12165.0	1991.9	1080.1	1184.0
CV (%)	9.32	14.0	12.7	8.49	6.15
HTCR (ppm/℃)	-239.9	-371.7	-274.4	-97.7	-137.1
CTCR (ppm/℃)	-520.9	-760.1	-498.7	-272.9	-350.6

[0083] * Examples 29, 30, and 31 were prepared when the suitable amount of examples 27 and 28 blended. (Examples 27 and 28 were prepared by the roll mill.)

It is the ruthenium acid bismuth which has Bi₂Ru₂O₇ h used in the examples 27-31, and quite low surface area. However, it still shows the property of the system which does not contain Cd and Pb. A table 6, drawing 7, and drawing 8 show that it still brings about low [TCR], although bismuthate glass (example 3) contains high-concentration CuO. However, the same glass (example 3) which has a high surface area ruthenium acid bismuth shows different behavior.

[0084] (Examples 32-34) The following three examples (32-34) show the trial of an on-site formula of CoRuO₄ (thermistor ingredient). Here, two sorts of Co content bismuthate glass manufactures the low resistance NTC thermistor which has challenged in this industry. Typically, if resistance decreases, TCR of an NTC thermistor will increase, and this is useful in order to obtain the NTC thermistor of the low resistance which has negative TCR thoroughly.

[0085] CoRuO₄ The presentation of a trial of an on-site formula is shown in a table 7.

[0086]

[A table 7]

組成 (重量%)			
実施例No.	32	33	34
RuO ₂	20.0	20.0	20.0
実施例5 ガラス	50.0	-	
実施例6 ガラス	-	50.0	
実施例2 ガラス			50.0
有機媒体100 %までの残量 \longrightarrow			
第1回焼成			
R ($\Omega/\square/\text{mil}$)	11.118	-12.984	32.46
C V (%)	10.6	7.40	6.47
HTCR (ppm / $^{\circ}\text{C}$)	-599.0	-392.3	-844.9
CTCR (ppm / $^{\circ}\text{C}$)	-1019.0	-678.1	-1022.0
第2回焼成			
R ($\Omega/\square/\text{mil}$)	25.569	26.924	42.417
C V (%)	11.8	9.26	7.81
HTCR (ppm / $^{\circ}\text{C}$)	-832.8	-530.4	-607.6
CTCR (ppm / $^{\circ}\text{C}$)	-1333.0	-877.0	-1137.0
第3回焼成			
R ($\Omega/\square/\text{mil}$)	40.508	49.757	54.617
C V (%)	10.2	11.5	11.6
HTCR (ppm / $^{\circ}\text{C}$)	-962.4	-706.5	-650.0
CTCR (ppm / $^{\circ}\text{C}$)	-1469.0	-1091.0	-1265.0
第4回焼成			
R ($\Omega/\square/\text{mil}$)	51.757	90.803	63.352
C V (%)	8.71	16.0	12.5
HTCR (ppm / $^{\circ}\text{C}$)	-1008.0	-918.3	-670.0
CTCR (ppm / $^{\circ}\text{C}$)	-1474.0	-1299.0	-1322

[0087] The data of a table 7 are Co content glass / RuO₂. It is shown that combination results in showing low resistivity and negative TCR thoroughly. By re-baking, TCR decreases and resistivity increases.

[0088] Furthermore, examples 32 and 33 show the behavior which is not common as for TCR as an operation of the count of baking. These examples are compared with an example 34. (Although an example 34 contains RuO₂ of the same concentration, it contains simple silicic-acid bismuth glass 70Bi₂O₃ and 30SiO₂.) The electric comparison of examples 32, 33, and 34 is shown in a table 6 as an operation of the count of baking, and corresponding HTCR is shown in drawing 9 R> 9. Two sorts of Co content glass (examples 32 and 33) has low resistivity and negative TCR, and this is a peculiar thing only in the glass of this invention. HTCR of an example 34 is smaller than HTCR of the examples 32 and 33 after the 1st baking. Although HTCR decreases in monotone, on the other hand, in the example 34, examples 32 and 33 have the increment in HTCR after the 2nd baking, and a very small change is by HTCR after the 3rd time and the 4th baking, as the count of baking increases.

[0089] It is sure of the unique behavior of cobalt content glass being effectively used to a low resistance NTC thermistor, without being caught by what kind of theory and explanation. Co₂ RuO₄ It is guessed that an on-site formula is carried out in the examples 32 and 33.

[0090] (Examples 35-47) The glass mixture of examples 4, 5, and 9 is used, and it is Ru (Bi1 Gd) 2O₇ about these. And Co₂ RuO₄ 12 sorts of a series of thick-film constituents were prepared by

mixing and adding an organic medium to 95% of the weight of level. This data was shown in a table 8. A table 8 shows R and TCR of the various constituents of this system.

[0091] RuO₂-Co₂ RuO₄-bismuthate glass. An example 35 is; simple system RuO₂-example 5 glass (cobalt glass) which becomes as a reference point.

[0092] These examples are low resistivity and show small negative TCR. Examples 36, 37, and 46 show R and TCR in simple system Co₂ RuO₂-example 5 glass. Examples 36, 44, and 45 are Co₂ RuO₄. The effectiveness of a glass presentation of the Co₂ RuO₄-Bi-textile glass yarn to concentration immobilization is shown.

[0093] Zinc glass (example 44) has TCR larger than each of the constituent containing Co and Fe glass, and examples 36 and 45. Examples 36, 44, and 45 show that it excels in the point that Co and Fe glass make TCR low. Examples 46 and 47 show very negative TCR in vohm range. Although repeated, these negative TCR(s) are the peculiar things only in Co₂ RuO₄-Co and Fe bismuthate glass of this invention. Examples 38-43 deal with the system of RuO₂-Co₂RuO₄-glass 5. Here, it is RuO₂. Co₂ RuO₄ Although resistance suits exactly when it uses by different ratio, TCR is still low and the the best for a low resistance NTC thermistor.

[0094]

[A table 8]

実施例 No.	組成 (重量%)												
	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
RuO ₂	20.0	-	-	5.0	10.0	15.0	5.0	10.0	15.0	-	-	-	-
Co ₂ RuO ₄	-	40.0	20.0	30.0	20.0	10.0	15.0	10.0	5.0	40.0	40.0	50.0	50.0
実施例 5 ガラス	50.0	30.0	50.0	35.0	40.0	45.0	50.0	50.0	50.0	-	-	20.0	-
実施例 4 ガラス	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-	-	-
実施例 9 ガラス	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-	20.0
有機媒体100 %までの残量													
R (Ω/□/mil)	11.12	207.79	10.665	56.16	58.17	43.69	127.55	52.0	34.87	31.15	339.29	1986.0	1246.6
C V (%)	10.6	5.07	20.5	5.46	6.90	4.46	4.83	3.55	3.38	7.74	7.37	7.54	5.85
HTCR (ppm /℃)	-599	-4618	-1772	-2373	-2014	-1408	-1207	-1121	-1190	-1175	-4742	-8137	-7110
CTCR (ppm /℃)	-1019	-4273	-2712	-2180	-2186	-1902	-1962	-1867	-1858	-1495	-4448	-78,440	-19,850

[0095]

[Effect of the Invention] This invention is a thick-film-paste constituent which does not contain lead and cadmium, and is suitable to form the resistance on a substrate, or a thermistor pattern.

[Translation done.]

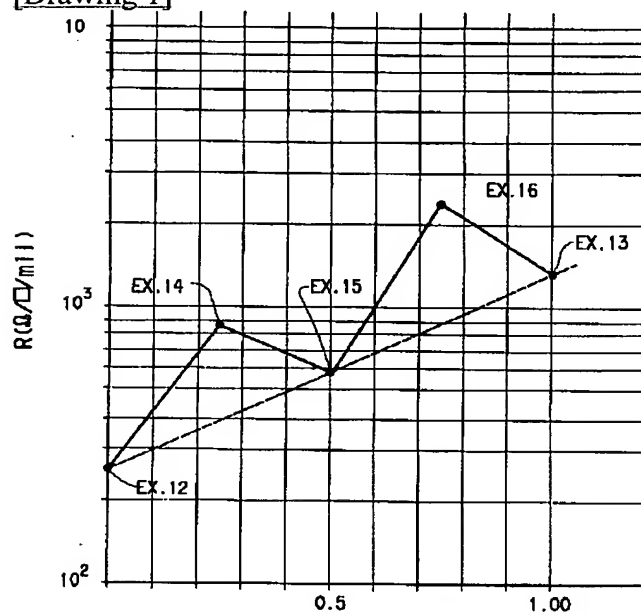
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

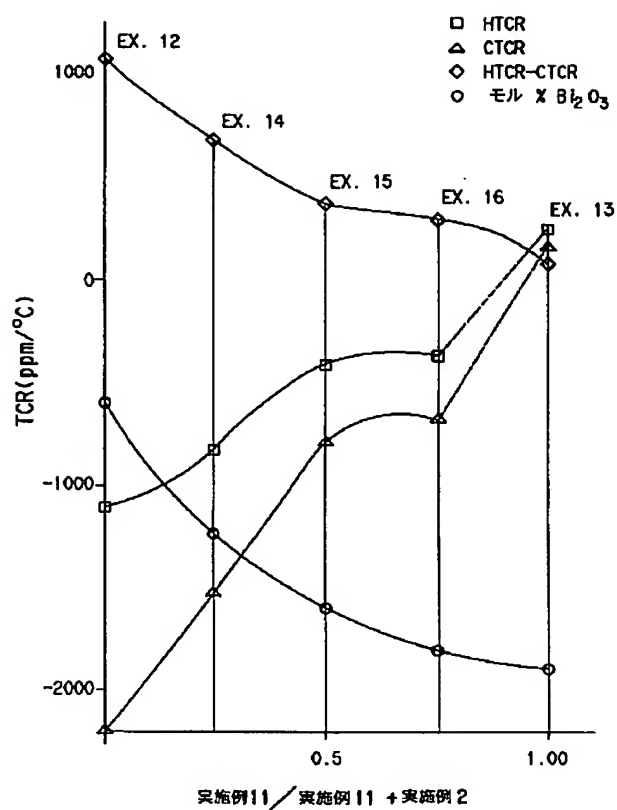
DRAWINGS

[Drawing 1]

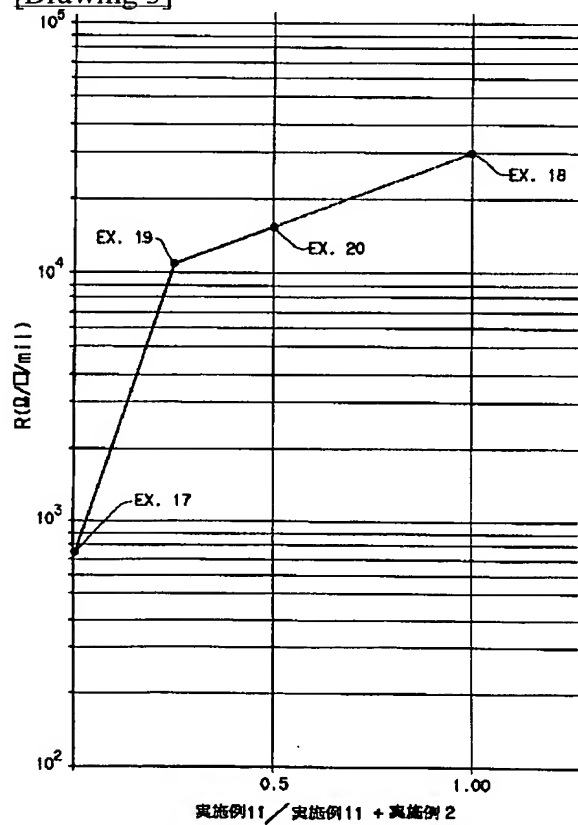


実施例 11 / 実施例 11 + 実施例 2

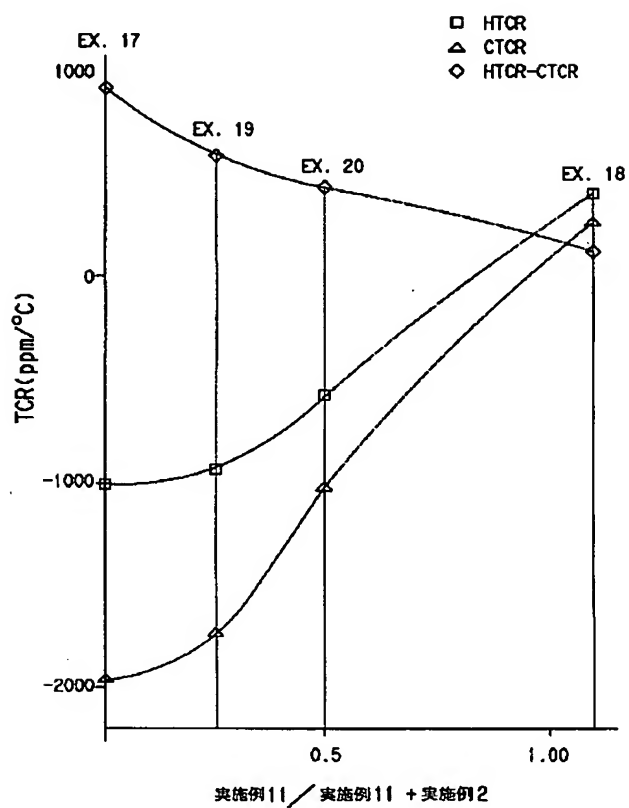
[Drawing 2]



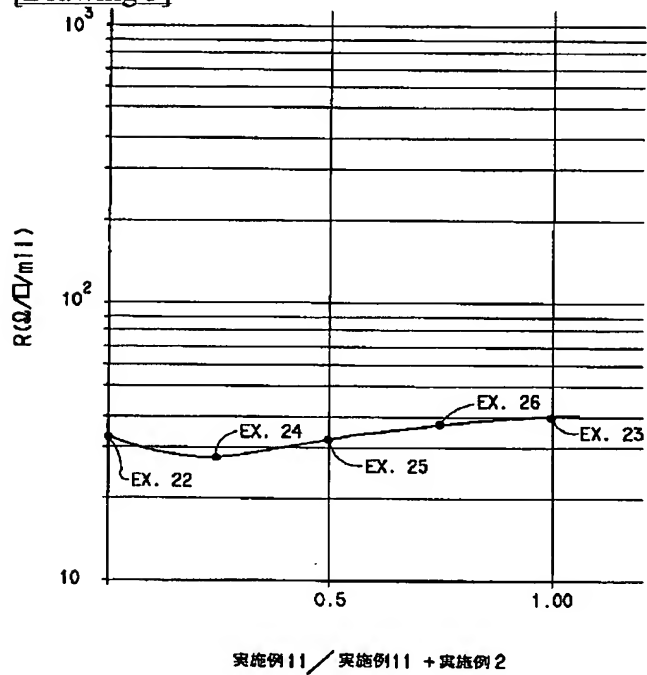
[Drawing 3]



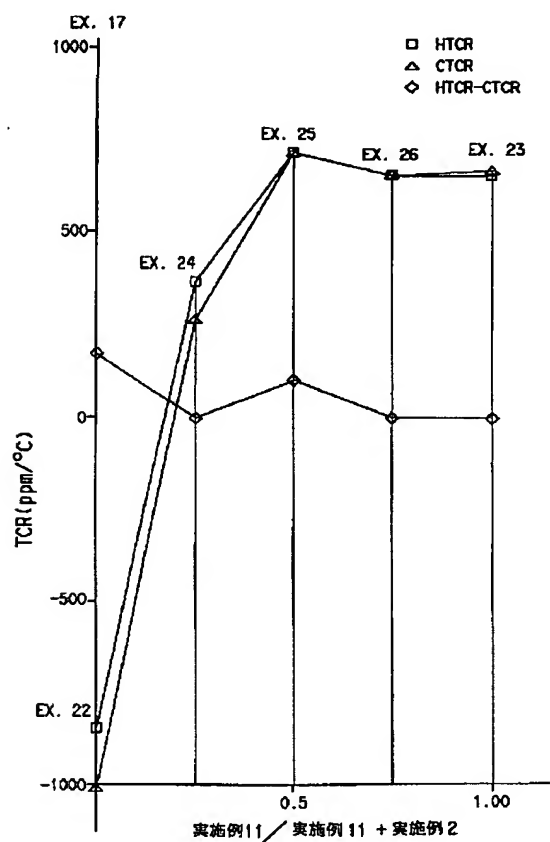
[Drawing 4]



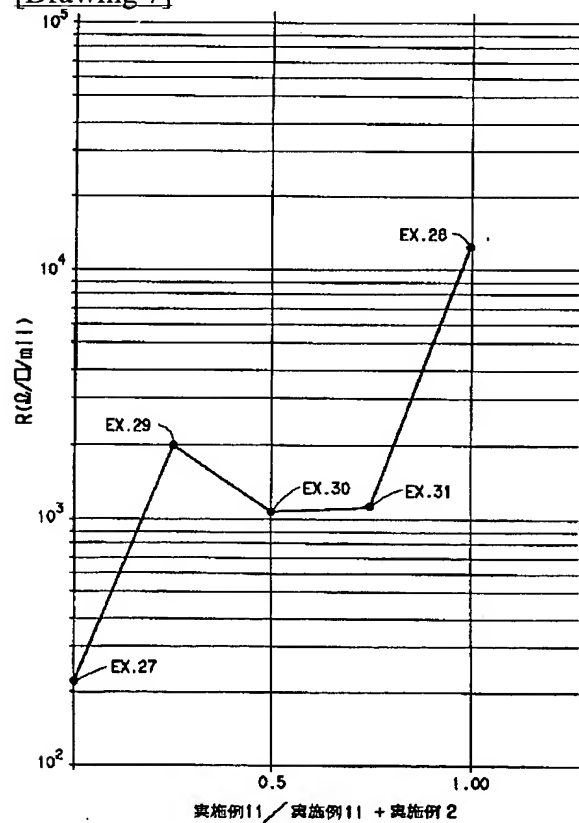
[Drawing 5]



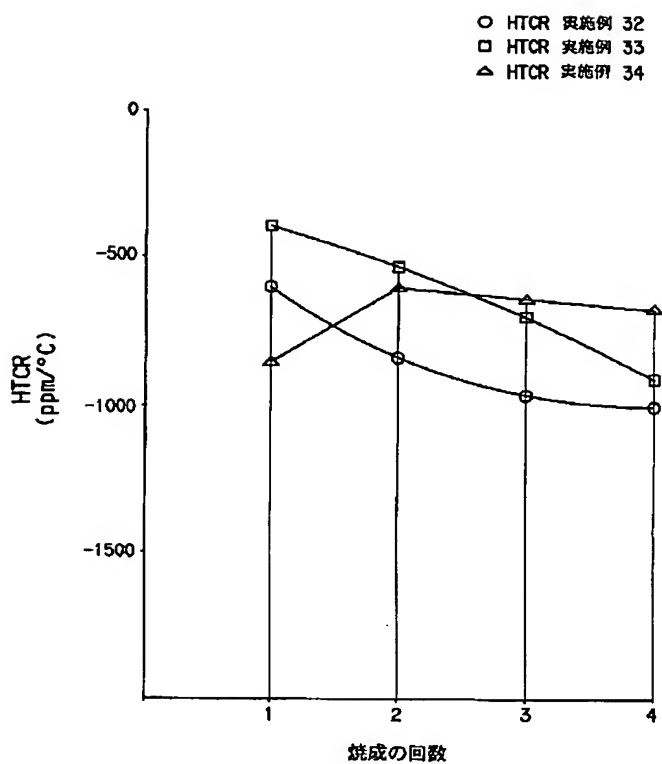
[Drawing 6]



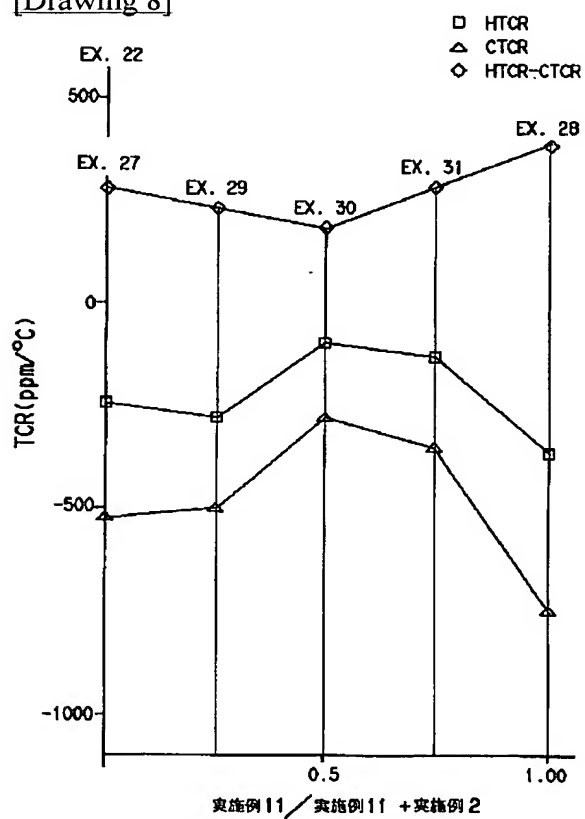
[Drawing 7]



[Drawing 9]



[Drawing 8]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-253342

(43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.Cl. C03C 8/02
C03C 3/062
H01C 7/04

(21)Application number : 07-332417

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 20.12.1995

(72)Inventor : HORMADALY JACOB

(30)Priority

Priority number : 94 359768 Priority date : 20.12.1994 Priority country : US

(54) CADMIUM-FREE AND LEAD-FREE THICK FILM PASTE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make the compsn. nontoxic and to lower its TCR (resistance temp. coefft.) by dispersing an Ru based conductive material, lead and Cd-free specific glass compsn. into an org. medium.

SOLUTION: A base solid composed of (A) 5 to 65 wt.% Lu based conductive material and (B) 95 to 35 wt.% glass compsn. contg. 5 to 70 mol.% BiO₃, 18 to 35 mol.% SiO₂, 0.1 to 40 mol.% CuO, 5 to 25 mol.% ZnO, 0.5 to 40 mol.% CoO, 0.5 to 4 mol.% Fe₂O₃ and 0.5 to 40 wt.% MnO and not contg. lead and Cd is mechanically mixed into (C) the org. medium at a ratio of A+B component/C component = 60/40 to 90/10. The paste-like compsn. which has consistency adequate for screen printing and rheology and is adequate for pattern formation of resistors or thermistors on a substrate is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-253342

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	8/02		C 0 3 C	8/02
	3/062			3/062
H 0 1 C	7/04		H 0 1 C	7/04

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平7-332417	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم ントン、マーケット・ストリート 1007
(22) 出願日	平成7年(1995)12月20日	(72) 発明者	ヤコブ ホルマダリー イスラエル 84965 オマー ハタマー ストリート ナンバー 6 ピー. オー. ボックス 865
(31) 優先権主張番号	3 5 9 7 6 8	(74) 代理人	弁理士 谷 義一 (外1名)
(32) 優先日	1994年12月20日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 カドミウムおよび鉛を含有しない厚膜ペースト組成物

(57) 【要約】

【課題】 鉛およびカドミウムを含まない厚膜ペースト組成物であり、基板上の抵抗またはサーミスタパターンを形成するのに好適なものを提供する。

【解決手段】 基板上に抵抗またはサーミスタのパターンを形成するのに好適な厚膜ペースト組成物であって、

(a) ルテニウム系導電性材料5～65重量%と；

(b) 5～70モル%のBiO₃、18～35モル%のSiO₂、0.1～40モル%のCuO、5～25モル%のZnO、0.5～40モル%のCoO、0.5～40モル%のFe₂O₃、および0.5～40重量%のMnOを含み、鉛およびカドミウムを含まないガラス組成物95～35重量%とのベース固形物を含有し、(a) および(b)の全てが有機媒体中に分散されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に抵抗またはサーミスタのパターンを形成するのに好適な厚膜ペースト組成物であって、

(a) ルテニウム系導電性材料 5～65 重量%と；

(b) 5～70 モル%の Bi_2O_3 、18～35 モル%の SiO_2 、0.1～40 モル%の CuO 、5～25 モル%の ZnO 、0.5～40 モル%の CoO 、0.5～40 モル%の Fe_2O_3 、および 0.5～40 重量%の MnO を含み、鉛およびカドミウムを含まないガラス組成物 95～35 重量%とのベース固形物を含有し、(a) および (b) の全てが有機媒体中に分散されていることを特徴とする厚膜ペースト組成物。

【請求項 2】 請求項 1 において、前記ルテニウム系導電性材料が、 RuO_2 、下記一般式に対応する化合物、およびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする厚膜ペースト組成物。

$(\text{McBi}_{2-c})(\text{M}'\text{dRu}_{2-d})\text{O}_{7-e}$

ここで、

M は、イットリウム、インジウム、原子番号 57～71 の希土金属類からなるグループの少なくとも一種を含むもの、

M' は、プラチナ、チタン、クロム、ロジウム、およびアンチモンの少なくとも一種である、

c は、0～2 の範囲の数、

d は、0～約 0.5 の数で、M' がロジウムの場合には、d は 0～1、または M がプラチナおよびチタンの場合には、1 より大きい範囲の数であることを条件とする、および e は、0～1 の範囲の数である。

【請求項 3】 請求項 1 において、さらに、下記 (1) および (2) を含む第 2 のガラス組成物を含み、

(1) 65～85 モル%のガラス形成酸化物；これは、 B_2O_3 を 25～55 モル%、 SiO を 40～10 モル%、および Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZrO_2 およびこれらの混合物から選択される他のガラス形成酸化物を 30～0 モル%含有する、

(2) 35～15 モル%のガラス変性酸化物；これは、3～35 モル%のアルカリ土類金属酸化物で MgO の 10% を越えないものと、0～28 モル%の置換酸化物で、 CuO 、 Cu_2O 、 ZnO およびこれらの混合物から選択されるもの、とから本質的になる、これらのうち何れもが 10 モル%を越えず、これらの合計が前記ガラス変性酸化物の総量の 80% を越えず、前記第 2 のガラス組成物は、鉛およびカドミウムを含まない、ことを特徴とする厚膜ペースト組成物。

【請求項 4】 請求項 1 において、前記ガラスが、0.5～2 モル%の MgO 、0～20 モル%の BaO 、0～6 モル%の Al_2O_3 、0～45 モル%の B_2O_3 、0～5 モル%の ZrO_2 、18～35 モル%の SiO_2 、5～70 モル%の Bi_2O_3 、0～25 モル%の ZnO 、0.2～40 モル%の CuO 、0.1～40 モル%

の CoO 、0.5～40 モル%の Fe_2O_3 および 0.5～40 モル%の MnO を含有し、当該ガラス組成物が鉛およびカドミウムを含まないことを特徴とする厚膜ペースト組成物。

【請求項 5】 請求項 1 において、前記導電性材料が、 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ であることを特徴とする厚膜ペースト組成物。

【請求項 6】 請求項 1 において、前記導電性材料が、 $\text{BiGdRu}_2\text{O}_7$ あることを特徴とする厚膜ペースト組成物。

【請求項 7】 請求項 1 において、前記導電性材料が、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{6.1}$ であることを特徴とする厚膜ペースト組成物。

【請求項 8】 請求項 1 において、前記導電性材料が、 RuO_2 であることを特徴とする厚膜ペースト組成物。

【請求項 9】 請求項 1 において、前記導電性材料が、 Co_2RuO_4 であることを特徴とする厚膜ペースト組成物。

【請求項 10】 請求項 1 の組成物の厚膜をセラミック基板上に有し、前記厚膜は焼成されて前記有機媒体が揮発し、焼結した前記ガラスの液相となっていることを特徴とする抵抗体。

【請求項 11】 (a) 請求項 1 の分散体のパターン化された厚層を形成する工程、(b) 前記厚層を乾燥する工程、および (c) 前記乾燥された層を前記有機媒体が揮発し、前記ガラスが焼結して液相となるように焼成する工程、を含むことを特徴とする抵抗体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、厚膜ペースト組成物に関し、特に、バインダとしてカドミウムおよび鉛を含有しないガラスフリット類を用い、導体相にルテニウム系化合物を用いる厚膜ペースト組成物に関する。本発明の組成物は、例えば、厚膜抵抗体およびサーミスタを製造するために用いられる。

【0002】 なお、本明細書の記述は本件出願の優先権の基礎たる米国特許出願第 08/359,768 号（1994 年 12 月 20 日出願）の明細書の記載に基づくものであって、当該米国特許出願の番号を参照することによって当該米国特許出願の明細書の記載内容が本明細書の一部を構成するものとする。

【0003】

【従来の技術】 厚膜材料は、有機ビヒクル中に、金属、ガラス、および／またはセラミック粉末を混合した混合物である。これらの材料は、非導電性基板上に適用されて、導電性、抵抗性、または絶縁性膜を形成する。厚膜材料は、エレクトロニクスおよび軽電機部品に広く用いられる。

【0004】 個々の組成物の性質は、当該組成物を構成する特定の成分に依存する。全ての組成物は、三つの主

要成分を含んでいる。導電相は電氣的性質を決定し、最終的な膜の機械的性質に影響を与える。導体組成物では、導体相は、一般的には、貴金属または貴金属類の混合物である。抵抗性組成物では、導電性相は、一般的に、金属酸化物である。誘電性組成物では、機能相は、一般的には、ガラスまたはセラミックである。

【0005】組成物のバインダは、通常、ガラス、結晶酸化物、または両者の混合物である。バインダは、膜を互いに固定し、それを基板に接着する。バインダはまた、最終的な膜の機械的性質に影響を与える。

【0006】組成物のビヒクルは、ポリマ類の有機溶媒溶液である。ビヒクルは、組成物の適用特性を決定する。

【0007】組成物においては、機能相およびバインダは、一般的には、粉末状であり、完全にビヒクル中に分散されている。

【0008】厚膜材料は、基板の上に塗布される。基板は、最終的な膜の支持体となるが、また、キャパシタ誘電性等の電氣的な機能を有していてもよい。基板材料は、一般的には、非導電性である。

【0009】最も一般的基板材料は、セラミックである。高純度（一般的には96%）酸化アルミニウムは最も広く用いられる。特別の用途では、種々のチタン酸塩セラミック類、マイカ、酸化ベリリウムおよび他の基板が用いられる。これらは一般に、その用途で要求される特定の電氣的および機械的性質のために用いられる。

【0010】ディスプレイなどのように、基板が透明でなければならぬ用途では、ガラスが用いられる。

【0011】厚膜技術は、材料および用途と同程度に、プロセスにより明確にされる。基本的な厚膜プロセスの工程は、スクリーン印刷、乾燥、および焼成である。厚膜組成物は、一般的に、スクリーン印刷により基板の上に適用される。ディッピング、バンディング、ブラッシング、またはスプレイングは、不規則な基板に対して時折用いられる。厚膜（TF）抵抗体類およびサーミスタペースト類は、セラミック回路ボードに用いられている。サーミスタはいは、抵抗の温度係数が大きい熱感応抵抗体類であり、これらには二種類ある。第一の種類は、温度上昇と共に抵抗の正の変化を示す（PTC）、第二の種類は、温度上昇と共に抵抗の負の変化を示す（NTC）。NTCサーミスタ類は、通常、焼結された半導体材料からなり、室温で10~1,000,000オームの抵抗値を示す素子を作成するために用いられる。このようなサーミスタ類の動作範囲は、75~1275Kに広がる。したがって、これらは温度センサとしての広範囲な使用を提供する。

【0012】しかしながら、サーミスタ類は、電子的時間遅延、低周波数オシレータのキャパシタインダクタ、サージサプレッサ、電圧または電流リミッタガス圧センサ、熱伝導性検出器、液体若しくはガスフローセンサ、

および、固体若しくは液体レベルインジケータとしての用途など、広範囲に用いられる。空気（酸化性）雰囲気での処理についての文献には、種々の組成物が記載されている。これらの組成物の大部分は、導電性相としてのルテニウム化合物類およびバインダとなる鉛カドミニウムガラス類を基礎としており、空気（酸化性）雰囲気を必要とする。

【0013】LaB₆ およびドーブされた酸化錫などの導電性相は、不活性および還元性雰囲気中で処理するものとして開示されている。これらの組成物は、鉛およびカドミニウムを含まないガラス類を含有している。しかしながら、これらの組成物は、導電性相が空気中で酸化するので、空気中では処理できない。空気中での酸化は、電氣的性質の本質的な変化のため、これらの導電性相を絶縁体（LaB₆）および抵抗体の用途には不適当なもの（ドーブされたSnO₂）とする。

【0014】従来の抵抗性のペースト類は、低抵抗において高い正の抵抗温度係数（TCR）を有する傾向にある；通常、 $\geq 10 \Omega / \square / \text{mil}$ である。これらの抵抗性ペーストでTCRが低いものに対しては、通常、TCRドライバをそれらに添加する。しかしながら、酸化マグネシウム、Nb₂O₅ およびTiO₂ などのTCRドライバをTCRの小さなものに添加すると、抵抗も増加してしまう。抵抗の増加を補償するためには、通常、導電性相をもっと添加する。TCRおよび抵抗を最適化した結果、従来の低抵抗ペースト類は、導電性相が高体積部分となり、ガラス質相が少なくなる。この処理は、低抵抗ペースト類の安定性に影響し、中程度範囲の100 $\Omega / \square \sim 100 \text{ k} \Omega / \square$ の抵抗ペースト類より安定性が劣る。

【0015】TFサーミスタ組成物、特にNTC（負の抵抗温度係数）タイプのものは、低抵抗でより大きいTCRを有している。さらに、低抵抗NTCペースト類を製造するのは困難である。ジェイ・ホルマダリー（J. Hormadally）の米国特許第5,122,302号には、Rが減少したときにTCRが増加するNTCタイプの厚膜サーミスタペーストが開示されているが、1k $\Omega / \square \sim 1 \text{ M} \Omega / \square$ の範囲だけが開示されているだけである。

【0016】ここで、出願の時点で出願人が知っている、もっとも近い従来技術を次に挙げる。ジェイ・ホルマダリー（J. Hormadally）の米国特許第4,707,346号、第4,613,539号、およびピー・ドノフュー（P. Donohue）の第4,966,926号には、LaB₆、および、例えば、Sn_{2-x}a_{2-y-z}Nb_ySn_zO_{7-x-z/2}（ここで、x=0-0.55；y=0-2；z=0-0.5）のパイロクロア相をベースとする、タンタルおよび／またはニオブ・ドーブされた酸化錫導電性材料の組成物などの導電性層が開示されている。これらの材料は、広範囲のエレク

トロニックおよび軽電機部品の厚膜抵抗組成物の調製に使用することができる。これらの材料は、カドミニウムおよび鉛を含まないガラスを含み、不活性または還元性雰囲気中で処理される。これらは、導電性相が酸化されるので、空気中では処理できない。空気中の酸化は、電気的性質の本質的な変化のため、これらの導電性相を絶縁体 (LaB_6) および抵抗の用途には不適当なもの (ドーパされた SnO_2) とする。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、無毒で、鉛およびカドミウムが含まれていないフリット系で、融点が低く、膨張および優れた耐水性を与える耐水性が中程度のものは、上述した組成物での用途では、当業界では知られていない。したがって、ガラスフリットを含む広範な種類の製品から鉛およびカドミニウムを減らすまたは除去する努力と矛盾せずに、本発明は、厚膜ペースト組成物の処方に有用であるとして知られている鉛およびカドミニウムを含まないガラスフリットを取り扱う。本発明の組成物は、現在用いられている抵抗およびサーミスタ組成物に代わり、無毒で、カドミニウムおよび鉛を含まない厚膜を提供する。

【0018】本発明の目的は、次の通り：

- ・Cd および Pb を含まない抵抗性ペースト類を提供すること；
- ・従来の TCR ドライバ類を使用することなく、低抵抗組成物の TCR を低くする方法を提供すること；
- ・低抵抗 NTC サーミスタ類を提供すること；および
- ・抵抗を低くし、TCR ドライバ類の使用を排除することにより、現存する技術の向上すること；である。

【0019】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する本発明の第1の態様は、基板上に抵抗またはサーミスタのパターンを形成するのに好適な厚膜ペースト組成物であって、(a) ルテニウム系導電性材料 5~65 重量%と；(b) 5~70 モル%の BiO_3 、18~35 モル%の SiO_2 、0.1~40 モル%の CuO 、5~25 モル%の ZnO 、0.5~40 モル%の CoO 、0.5~40 モル%の Fe_2O_3 、および 0.5~40 重量%の MnO を含み、鉛およびカドミウムを含まないガラス組成物 95~35 重量%とのベース固形物を含有し、(a) および (b) の全てが有機媒体中に分散されていることを特徴とする厚膜ペースト組成物にある。

【0020】ここで、前記ルテニウム系導電性材料は、例えば、 RuO_2 、下記一般式に対応する化合物、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

【0021】

($McBi_2-c$) ($M'dRu_{2-d}$) O_{7-e}

ここで、M は、イットリウム、インジウム、原子番号 57~71 の希土金属類からなるグループの少なくとも一種を含むもの、M' は、プラチナ、チタン、クロム、ロ

ジウム、およびアンチモンの少なくとも一種である、c は、0~2 の範囲の数、d は、0~約 0.5 の数で、M' がロジウムの場合には、d は 0~1、または M がプラチナおよびチタンの場合には、1 より大きい範囲の数であることを条件とする、および e は、0~1 の範囲の数である。

【0022】また、本発明の厚膜ペースト組成物は、例えば、さらに、下記 (1) および (2) を含む第2のガラス組成物を含み、(1) 65~85 モル%のガラス形成酸化物；これは、 B_2O_3 を 25~55 モル%、 SiO を 40~10 モル%、および Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZrO_2 およびこれらの混合物から選択される他のガラス形成酸化物を 30~0 モル%含有する、(2) 35~15 モル%のガラス変性酸化物；これは、3~35 モル%のアルカリ土類金属酸化物で MgO の 10% を越えないものと、0~28 モル%の置換酸化物で、 CuO 、 Cu_2O 、 ZnO およびこれらの混合物から選択されるもの、とから本質的になる、これらのうち何れもが 10 モル%を越えず、これらの合計が前記ガラス変性酸化物の総量の 80% を越えず、前記第2のガラス組成物は、鉛およびカドミウムを含まない、ものである。

【0023】また、前記ガラスは、例えば、0.5~2 モル%の MgO 、0~20 モル%の BaO 、0~6 モル%の Al_2O_3 、0~45 モル%の B_2O_3 、0~5 モル%の ZrO_2 、18~35 モル%の SiO_2 、5~70 モル%の Bi_2O_3 、0~25 モル%の ZnO 、0.2~40 モル%の CuO 、0.1~40 モル%の CoO 、0.5~40 モル%の Fe_2O_3 および 0.5~40 モル%の MnO を含有し、当該ガラス組成が鉛およびカドミウムを含まないものである。

【0024】また、前記導電性材料は、例えば、 $Bi_2Ru_2O_7$ である。

【0025】また、前記導電性材料は、例えば、 $BiGaRu_2O_7$ である。

【0026】また、前記導電性材料は、例えば、 $Bi_{1.5}Cu_{0.5}Ru_2O_{6.1}$ である。

【0027】また、前記導電性材料は、例えば、 RuO_2 である。

【0028】また、前記導電性材料は、例えば、 Co_2RuO_4 である。

【0029】本発明の他の態様は、第1の態様の組成物の厚膜をセラミック基板上に有し、前記厚膜は焼成されて前記有機媒体が揮発し、焼結した前記ガラスの液相となっていることを特徴とする抵抗体にある。

【0030】本発明のさらに他の態様は、(a) 請求項1の分散体のパターン化された厚層を形成する工程、

(b) 前記厚層を乾燥する工程、および (c) 前記乾燥された層を前記有機媒体が揮発し、前記ガラスが焼結して液相となるように焼成する工程、を含むことを特徴とする抵抗体の製造方法にある。

【0031】

【発明の実施の形態】

A. 無機バインダ

フリットは、焼結された活性相（金属、抵抗体および誘電体）粉体の結合に必要であるので、軟化点および焼成中のフリットの粘性は勿論、金属粉末および基板に対するぬれ特性は、全て重要な特性である。フリットの粒径は、臨界的に制限されるものではなく、本発明に有用なフリットは、典型的には、約0.5～4.5ミクロン、好適には、約1～3ミクロンの平均粒径を有する。バインダの量は、典型的には、導電性組成物（有機媒体を除いて）の、約1～95重量%、好ましくは、約5～85重量%、さらに好ましくは、約10～70重量%である。固体表面の液体によるぬれは、一般的には、液体—固体界面と、接点での液体表面への接線との間に形成される接触角によって決定される。接触角が小さいほど、示されるぬれ性が良好であり、固形物の所定の表面積を完全にぬらすのに必要なガラスが少なくなる。好適な焼成温度は、600℃～1000℃である。

【0032】フリットは、組成物の重要な成分であり、厚膜導体と基板との間の歪みを最小にするのを助ける。この最小化は、その熱膨張性、それぞれの弾性率、および相対厚さに依存する。

【0033】抵抗体およびサーミスタ組成物の従来のガラス類は、カドミウムおよび鉛フリット類をベースとしてきた。現行の毒性および環境問題に対処するために、組成物から鉛およびカドミウムを排除することは、軟化点および流動性が低く、しかも、ぬれ性、熱膨張および必要な特性を兼ね備えているという好適なガラスを見つけた選択の範囲を制限する。本発明は、成分： Bi_2O_3 、 SiO_2 、 CuO 、 Zn 、 Co 、 Fe_2O_3 および MnO をベースとするガラス系列で予期しない突出した性能を取り扱う。

【0034】組成的には、上記ガラスは、第2のガラスとブレンドしてもよい。本発明で第2のガラスとして用いられるガラスは、65～85モル%のガラス形成酸化物類および35～15モル%のガラス変性酸化物類を含んでいるホウケイ酸ガラス類である。

【0035】第1のガラス形成酸化物類は、ガラス中に22～55%の濃度で用いられる B_2O_3 と、ガラス中に40～10%の濃度で用いられる SiO_2 である。ガラスは、焼成中のガラスの粘性が過度に高くないことを確保するために、少なくとも25%の B_2O_3 を含有しなければならない。しかしながら、 B_2O_3 の含有量が約55%を越えると、ガラスの耐久性が、受け入れられないレベルまで低下する傾向がある。

【0036】ガラスはまた、濃度30%までの条件付きガラス形成酸化物を含んでいてもよい。このような条件付きガラス形成酸化物としては、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZrO_2 、およびこれらの混合物を挙げることがで

きる。これらの条件付きガラス形成酸化物は、本発明の全ての用途に本質的に考慮されるものではないが、やはり、ガラスはこのような第2のガラス形成酸化物を、少なくとも約10%、好ましくは15%含むのが好ましい。特に、 Bi_2O_3 は、ガラスの粘性を低くし、ガラスの焼成範囲を増大するために好ましい。一方、 Al_2O_3 は、ガラス形成範囲を増すだけでなく、その耐久性を向上するのに好ましい。

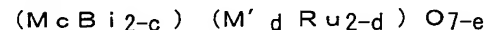
【0037】本発明の任意の第2のガラス中に用いられる主なガラス変性剤は、アルカリ土類金属酸化物であり、これは全ガラスの35%まで用いることができる。アルカリ土類金属酸化物は、個々にまたは混合物で用いることができる。しかしながら、厚膜処理条件にさらされたときにガラスが結晶化しがちにならないように、10%を越えない MgO を用いるのが好ましい。80%までの第1のアルカリ土類金属酸化物ガラス変成剤を、 ZnO 、 Cu_xO （ Cu_2O または CuO ）または ZrO_2 などの第2のまたは代用ガラス変成剤に置き換えることができる。しかしながら、ガラスバインダは、焼成温度におけるガラスの粘性が高く成り過ぎないように、これらの代用ガラス形成剤の何れかを15%を越えない量だけ含むべきである。

【0038】本発明は、上述した説明に限定されるものではない。さらに、表1の実施例1～10の二種またはそれ以上のガラスを表の実施例11とブレンドすることによって得られる範囲を有する単一のカドミウムおよび鉛を含有しないガラスまで広げて、本発明の開示された組成範囲を得てもよい。さらに、本発明の組成範囲はまた、二種またはそれ以上の好適なガラスを混合することにより、または一種のガラスを製造することにより、またはガラスを適当な結晶相と混合することにより、得てもよい。

【0039】B. 電気機能材料

本発明は、主な導電性相が酸化ルテニウム系である抵抗組成物に関する。酸化ルテニウム系抵抗体の業界の現状では、これは、 RuO_2 と次の一般式に対応するルテニウム化合物とを含むものと知られている。

【0040】



ここで、Mは、イットリウム、インジウム、原子番号57～71の希土金属類からなるグループの少なくとも一種を含むもの、M'は、プラチナ、チタン、クロム、ロジウム、およびアンチモンの少なくとも一種である、cは、0～2の範囲の数、dは、0～約0.5の数で、M'がロジウムの場合には、dは0～1であり、またはMがプラチナおよびチタンの場合には、dは1より大きい範囲の数であることを条件とする、およびeは、0～1の範囲の数である。

【0041】これらの化合物およびその製造方法は、ボウチャード（Bouchard）の米国特許第3,58

3, 931号およびドイツ特許出願OS 1, 816, 105号に記載されており、これらは参照としてここに取り入れられる。

【0042】上述したルテニウム含有材料の粒径は、本発明の技術的効果の見地からは臨界的に制限されない。しかしながら、勿論、それらが適用される、通常はスクリーン印刷であるが、その方法に、および焼成条件に、適した粒径とすべきである。したがって、金属材料粒子は、 $10\mu\text{m}$ より大きくすべきでなく、好ましくは約 $5\mu\text{m}$ より小さくすべきである。実際には、入手できる金属の粒径は、 $0.1\mu\text{m}$ 程度に低い。ルテニウム成分は、平均粒子径が、少なくとも $5\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは、少なくとも $8\text{m}^2/\text{g}$ のものが好ましい。

【0043】好適なルテニウム化合物としては、 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ および RuO_2 を挙げることができる。特に本発明の用途に好適なのは、 RuO_2 などのルテニウム系酸化物、およびビスマスおよびルテニウム酸ビスマスガドリニウムなどのRuのパイロクロア様ポリナリー (polynary) 酸化物である。

【0044】コバルトルテニウム材料は、通常、複合固形物に対して15重量%以上の濃度で用いられる。30~60重量%、特に、30~50重量%が好ましい。

【0045】コバルトルテニウムは、材料がその機能においてより効果的となるため、高表面積を有するのが好ましい。少なくとも $0.5\text{m}^2/\text{gm}$ の表面積が好ましい。典型的には、本発明に用いられる Co_2RuO_4 は、約 $0.8\text{m}^2/\text{gm}$ の表面積を有する。

【0046】コバルトルテニウムは、非常に簡単に製造でき、(1) Co_3O_4 および RuO_2 の水性ディスペーション (分散体) を形成し、(2) ディスペーションを乾燥し、次いで、(3) 乾燥したディスペーションを少なくとも約 850°C の温度で空気中で焼成することにより、コバルトルテニウムを生成する。

【0047】通常、化学量論的な量の Co_3O_4 および RuO_2 を用いるのが好ましい。しかしながら、少し過剰な RuO_2 はコバルトルテニウム材料の効果に全く有害ではない。反応をアルミナ容器で行った場合、少量の CoAl_2O_4 が形成される場合があることに注意をすべきである。しかしながら、これは、プラチナまたは他の不活性材料の容器を用いることにより、容易に避けることができる。

【0048】本発明のルテニウム酸塩成分の場合には、ルテニウム酸コバルトの粒径は、臨界的に制限されないが、組成物が適用される方法に好適な粒径とすべきである。

【0049】さらに、焼成により RuO_2 を生成するルテニウム化合物である、 RuO_2 の前駆物質も本発明に好適に用いられ、これらの材料のいかなる混合物もまた

使用できる。好適な非パイロクロア RuO_2 前駆物質の典型例は、ルテニウム金属、ルテニウムレジネート類、 BaRuO_3 、 Ba_2RuO_4 、 CaRuO_3 、 Co_2RuO_4 、 LaRuO_3 、および Li_2RuO_3 である。

【0050】組成物は、ルテニウム系成分を5~75重量%含んでもよく、10~60重量%含むのが好ましい。

【0051】C. 有機媒体

無機粒子は、機械的混合 (例えば、ロールミル) により本質的に不活性な液体媒体 (ビヒクル) と混合され、スクリーン印刷に好適なコンシステンシーおよびレオロジーを有するペースト様組成物を形成する。このペースト様組成物は、従来の方法により従来の誘電性基板上に「厚膜」として印刷される。

【0052】不活性な液体は何れもビヒクルとして用いてもよい。種々の有機液体は、単独で、または厚膜化剤および/または安定化剤および/または他の通常の添加剤と共に、ビヒクルと用いてもよい。用いることができる有機液体の典型例は、脂肪族アルコール類; このようなアルコール類の例えば、酢酸エステル類、プロピオン酸エステル類のエステル類; パインオイル、ターピネオールおよびその類似物などのテルペン類; および低級アルコール類のポリメタクリレート類などの樹脂類の溶液; およびエチルセルロースのパインオイル、エチレングリコールモノアセテートモノブチルエーテル等の溶媒の溶液である。好適なビヒクルは、エチルセルロースおよびベーターターピネオールをベースとしたものである。ビヒクルは、基板に適用された後の迅速な凝結を促進するために揮発性液体を含有していてもよい。

【0053】ディスペーションにおいて固体物に対するビヒクルの比は、かなり変化することができ、ディスペーションが適用される方法、および用いられるビヒクルの種類に依存する。通常、良好なカバレッジ (適用範囲) を達成するために、ディスペーションは、相補的に、60~90%の固体物と40~10%のビヒクルとを含有する。本発明の組成物は、勿論、その有益な特性に影響を与えない他の材料を添加することにより変形されてもよい。そのような処方は、当業者によく知られている。

【0054】ペーストは、三段ロールミルにより好都合に調製される。ペーストの粘度は、典型的には、ブルックフィールド (Brookfield) HBT粘度計で、低、中、高のせん断速度で測定した場合には、以下の表1に記載の範囲に入る。

【0055】

【表1】

せん断速度 (sec ⁻¹)	粘度 (Pa-s)
0.2	100~5000 300~2000 (好適) 600~1500 (最も好適)
4	40~400 100~250 (好適) 140~200 (最も好適)
384	7~40 10~25 (好適) 12~18 (最も好適)

【0056】用いられるビヒクルの量は、最終的な所望の処方の粘度により決定される。

【0057】(試験手順) 高温および低温での抵抗温度

$$\text{高温TCR} = [(R_{125^\circ\text{C}} - R_{25^\circ\text{C}}) / R_{25^\circ\text{C}}] \times (10,000) \text{ ppm}/^\circ\text{C}$$

$$\text{低温TCR} = [(R_{-55^\circ\text{C}} - R_{25^\circ\text{C}}) / R_{25^\circ\text{C}}] \times (-12,500) \text{ ppm}/^\circ\text{C}$$

R_{25°C}、高温および低温TCRの値は平均値であり、R_{25°C}の値は25ミクロンの乾燥印刷厚さに標準化され、抵抗率は25ミクロン乾燥印刷厚さで、単位面積(スクエア)当たりのオーム数で表した。複数の試験値の標準

標準化抵抗率

$$= [(\text{測定抵抗値の平均}) \times (\text{乾燥印刷厚さ(ミクロン)の平均})] / 25 \text{ミクロン}$$

分散係数(CV)は、試験した抵抗の平均および個々の抵抗率の関数であり、R_{av}の関係式として表現される。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (R_i - R_{av})^2}{n - 1}}$$

ここで、R_i = 個々のサンプルの測定抵抗率

R_{av} = 計算された全てのサンプルの平均抵抗率 ($\sum_i R_i / n$)

n = サンプルの数

$$CV = (\sigma / R) \times 100 (\%)$$

【0061】(抵抗率測定および計算) 試験基板を温度が制御されたチャンバ中のターミナルポスト上に載置し、デジタルオーム計(抵抗計)に電氣的に接続する。チャンバ内の温度は25°Cに調節して平衡させ、その後、各基板の抵抗率を測定し、記録する。

【0062】次に、チャンバの温度を125°Cに上昇して平衡状態にし、その後、再度各基板の抵抗率を測定し、記録する。

【0063】次に、チャンバの温度を-55°Cに冷却して平衡状態にし、低温抵抗率を測定し、記録する。

【0064】(ガラス調製) ガラスフリットの調製はよく知られており、例えば、ガラス成分を成分の酸化物の形で互いに溶融し、溶融した組成物を水の中に注ぐことにより、フリットを形成する。勿論、バッチの材料を、フリット製造の通常条件で所望の酸化物を得るいかな

係数(TCR)は次のように計算される:

【0058】

【数1】

化は、次の関係式で計算した。

【0059】

【数2】

【0060】

【数3】

る化合物としてもよい。例えば、酸化ホウ素はホウ酸から得られ; 二酸化シリコンはフリントから製造され; 酸化バリウムは炭酸バリウムから製造され; などである。ガラスは、好ましくは、フリットの粒径を小さくし、実質的に均一な粒径のフリットを得るために、水を用いたボールミルで粉砕される。ガラスは、従来のガラス製造技術で、所望の成分を所望の割合で混合して混合物を加熱して溶融物とすることにより調製される。当業界で知られているように、加熱はピーク温度で、溶融物が全体的に液体となって均一となる時間だけ行う。現状では、成分はプラスチックボールを有するポリエチレンジャー中で振り動かすことにより予備混合され、その後、所定の温度のプラチナ製のつぼ中で溶融される。溶融物は、1100°C~1400°Cのピーク温度で1~1.5時間加熱される。その後、溶融物は、冷水中に注がれる。急

冷の間の水の最大温度は、溶融物に対する水の比を高めることによりできる限り低く抑える。水から分離した粗フリットは、空气中で乾燥することによりまたは水をメタノールですすぐことにより、残った水が除去される。粗フリットは、アルミナボールを用いたアルミナコンテナ中で3～15時間ボールミルされる。材料からアルミナを取り出し、たとえあったとしても、X線回折で測定されるような観察限界内で存在しないようにする。粉碎されたフリットスラリーをミルから取り出した後、過剰の溶媒をデカンテーションで除去し、フリット粉末を室温で空気乾燥する。乾燥された粉末は、次いで、325メッシュのスクリーンを通して大きい粒子を除去する。

【0065】フリットの主な二つの性質は、無機結晶微粒子材料を焼結している液体相を補助すること、および厚膜組成物の製造において加熱・冷却サイクル（焼成サイクル）中に失透することにより非結晶（アモルファス）または結晶材料を形成することである。この失透プロセスでは、非結晶（ガラス質）材料前駆物質と同一の組成を有する単一結晶相、またはガラス材料前駆物質とは異なる組成を有する多結晶の何れかを得ることができる。

【0066】（組成物調製）本発明の組成物の調製では、無機固体物の微粒子を有機キャリアに混合し、三段ボールミルのような好適な装置で分散して、懸濁液を形成し、この結果、粘度が、 4 sec^{-1} のせん断速度で約100～150パスカル・秒の組成物を得る。

【0067】以下の実施例では、調合は次のように実施した。実施例で用いた有機媒体は、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ターピネオール、エチルセルロース、および大豆レシチンの混合物からなる。ペーストの成分は、有機成分の5%（約5%の重量に相当する）を引いたものを、容器内に一緒に計り込む。次いで、成分は、勢いよく混合されて均一のブレンドとする。続いて、ブレンドを三段ミルなどの分散装置に通し、粒子の良好な分散を達成する。ペースト中の粒子の分散状態を見るために、ヘグマン（Hegman）ゲージが用いられる。この器具は、スチールのブロックで、一端が $25 \mu\text{m}$ （1mil）の深さで他端で0の深さまで傾斜しているチャンネル（溝）を有するものからなる。ブレードは、ペーストを長さ方向に沿って塗りつけるように使用される。凝集体の直径がチャンネルの深さより大きいところでは、チャンネル内にスクラッチが発生する。満足する分散体は、典型的には、 $10 \sim 18 \mu\text{m}$ の第四のスクラッチポイントを与える。チャンネルの半分が良好な分散ペーストではカバーされていないポイントは、典型的には、 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ の間である。第四スクラッチ測定が $> 20 \mu\text{m}$ 、および「半チャンネル」測定が $> 10 \mu\text{m}$ は、分散が悪い懸濁液であることを示す。

【0068】次に、ペーストの有機成分からなる残りの5%を加え、そして樹脂含有量を、全て調合した後の粘

度が 4 sec^{-1} のせん断速度で $140 \sim 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲に入るように調整する。次に、組成物を、アルミナセラミックなどの基板上に、通常、スクリーン印刷などの方法で、ウェット厚さが、約 $30 \sim 80 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $35 \sim 70 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは、 $40 \sim 50 \mu\text{m}$ となるよう適用する。本発明の組成物は、従来の自動印刷機または手動印刷機の何れによっても、基板上に印刷できるが、好ましくは、 $200 \sim 325$ メッシュスクリーンを用いた自動スクリーンステンシル技術を用いるのがよい。次いで、印刷パターンを、 200°C より低温で、好ましくは約 150°C で、 $5 \sim 15$ 分間、焼成前に乾燥する。無機バインダと微粉碎された粒子金属の両者を焼結するための焼成は、好適には、所定の温度分布を有する、良好に換気されたベルトコンベア炉で実施する。ここで、所定の温度分布は、約 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ で有機材料を焼き尽くし、続いて、約 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ の最高温度区間が約 $5 \sim 15$ 分間続き、その後、制御されたクールダウンサイクルがあるというものである。最後のクールダウンサイクルは、過焼成、中間温度での要求されない化学反応、あるいは速すぎるクールダウンにより起こり得る基板破砕を防ぐためのものである。焼成処理全体は、焼成温度に達するまでの約 $20 \sim 25$ 分、焼成温度での約 10 分間、およびクールダウンでの約 $20 \sim 25$ 分を含み、約1時間行われるのが好ましい。ある例では、総サイクル時間は、30分と短い時間となる。

【0069】（実施例1～11）10種のガラスを上記した方法で調製し、粉碎し、X線回折（XRD）および示差熱分析（DTA）により特性を示した。DTAから得られるガラス転移温度（ T_g ）および膨張測定は、 $300 \sim 550^\circ\text{C}$ 、好ましいものは $350 \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲にあった。本発明に係る10種のガラスは、表2に示した。実施例11は、デラウエア（DE）のウィルミントン（Wilmington）のイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー（E. I. du Pont de Nemours and Company）により製造されている商業的に入手できる製品である。

【0070】モル%で示した組成を、商業的に入手可能なCdおよびPbが含有されないガラス（実施例11）と共に、表2に示した。全ての実験ガラスは、 SiO_2 を30.0モル%含み、他の70モル%は、表2の実施例2のように Bi_2O_3 からなり、または遷移金属酸化物と Bi_2O_3 との組み合わせである。 Bi_2O_3 - SiO_2 系は、遷移金属に対する非常に強力な溶媒であり、 SiO_2 の濃度を30モル%に固定した場合、これらのガラスは実質的な量の遷移金属酸化物を溶解することができる。

【0071】

【表2】

ガラス組成のモル%											
実施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
BaO	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	17.22
MgO	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2.00
ZnO	10.0	--	--	20.0	--	--	--	--	--	--	6.70
CuO	20.0	--	40.0	--	--	--	--	--	--	--	0.50
CoO	5.0	--	--	--	20.0	40.0	--	--	--	--	--
MnO	--	--	--	--	--	--	20.0	40.0	--	--	--
Fe ₂ O ₃	--	--	--	--	--	--	--	--	20.0	40.0	--
Al ₂ O ₃	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	4.30
B ₂ O ₃	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	42.35
Bi ₂ O ₃	35.0	70.0	30.0	50.0	50.0	30.0	50.0	30.0	50.0	30.0	5.00
SiO ₂	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	17.40
ZrO ₂	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

(実施例 12~16) 次のサンプルは、TF 抵抗体用の新しいビスマス酸塩ガラスとしての適用性を説明するものである。さらに、性質の向上および抵抗範囲の広がり、フィラー類および TCR ドライバ類の添加により実

現され得る。

【0072】

【表 3】

組成 (重量%)					
実施例 No.	12	13	14	15	16
(Bi,Gd)Ru ₂ O ₇	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
実施例 11 ガラス	-	40.0	10.0	20.0	30.0
実施例 2 ガラス	40.0	-	30.0	20.0	10.0
有機媒体 100 % までの残量					
R (Ω/□/mil)	265.3	1318.2	868.4	585.7	2441.1
CV (%)	4.34	9.00	5.12	8.17	7.14
HTCR (ppm/°C)	-1128	287.7	-814.2	-403.5	-364.2
CTCR (ppm/°C)	-2199	198.3	-1483.0	-747.3	-646.9

【0073】 * 実施例 14、15 および 16 は、実施例 12 および 13 を適当量ブレンドすることにより調製した。(実施例 12 および 13 は、ロールミルにより調製した。)

実施例 12~16 の性質は、表 3、および図 1 および図 2 に示す。表 3 は、実施例 2 のガラス (70m/o Bi₂O₃ ; 30m/o SiO₂) 非常に負の TCR および全く低い抵抗率を与えることを示している。実施例 11 とのブレンドは、抵抗率および HTCR を増加し、

ギャップ (HTCR-CTCR) を減少する。図 2 は、低い TCR およびギャップを有する組成物が、(実施例 11) / (実施例 11 + 実施例 2) の比が 0.9~1.0 の範囲にあるときに得られ、この比の範囲 (図 1) の抵抗率が 1.5kΩ/□/mil であることを示している。

【0074】 (実施例 17~21)

【0075】

【表 4】

組成 (重量%)					
実施例 No.	17	18	19	20	21
(Bi,Gd)Ru ₂ O ₇	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
実施例11ガラス	-	50.0	12.5	25.0	37.5
実施例2 ガラス	50.0	-	37.5	25.0	12.5
有機媒体100 %までの残量					
R (k Ω /□/mil)	0.744	30.809	11.785	15.485	too high > 80 M Ω
CV (%)	4.05	27.4	10.6	25.0	
HTCR (ppm /°C)	-1025	414.8	-945.8	-559.7	
CTCR (ppm /°C)	-1944	299.2	-1728.0	-1017.0	

【0076】* 実施例 19、20 および 21 は、実施例 17 および 18 の適当量のブレンドすることにより調製した。(実施例 17 および 18 は、ロールミルにより調製した。)

(Bi,Gd)Ru₂O₇ が 20 重量%の実施例 17 ~ 21 を、表 4、および図 3 および図 4 に示す。

【0077】再び、それらの中で顕著なのは、ビスマス酸塩ガラスによりもたらされた低 TCR、および実施例 11 ガラスの添加によりもたらされた TCR および R の増加である。ここで、また、実施例 11 ガラスの添加によりギャップ (HTCR-CTCR) が減少した。低 T

CR、低ギャップおよびより高い抵抗 (図 3 および図 4) は、(実施例 11) / (実施例 11 + 実施例 2 ガラス) の比が 0.9 ~ 1.0 の範囲にあるときのものである。

【0078】(実施例 22 ~ 26) 電気的性質は、同様なビスマス酸塩とともに、RuO₂ 等の他の導電体を用いることによって達成されることを、表 5、および図 5 および図 6 に示す。

【0079】

【表 5】

組成 (重量%)					
実施例 No.	22	23	24	25	26
RuO ₂	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
実施例11ガラス	-	50.0	12.5	25.0	37.5
実施例2 ガラス	50.0	-	37.5	25.0	12.5
有機媒体100 %までの残量					
R (Ω /□/mil)	32.46	41.84	25.71	31.679	35.10
CV (%)	6.47	7.52	4.38	3.04	3.78
HTCR (ppm /°C)	-844.9	647.9	370.2	719.9	654.4
CTCR (ppm /°C)	-1022.0	656.5	263.6	718.5	652.2

【0080】* 実施例 24、25 および 26 は、実施例 22 および 23 の適当量のブレンドすることにより調製した。(実施例 22 および 23 は、ロールミルにより調製した。)

表 5、および図 5 および図 6 は、RuO₂ / ビスマス酸塩ガラス (22) による低抵抗率と、同時に非常に低 TCR であることを示している。これらは特異な性質であり、通常は、TCR が増加すると抵抗が減少する。この特異な性質は、現存している製品に用いるのに有用である；これらの新規なビスマス酸塩ガラスを現存する低抵

抗組成物に添加すると、低 TCR となり、抵抗率を減少して、安定性を多分強化する TCR ドライバ類 (Nb₂O₅、MnO_x) の存在を排除できることが予測される。この系の低 TCR およびギャップの組成物は、(実施例 11) / (実施例 11 + 実施例 2 ガラス) の比が 1.6 ~ 2.4 の範囲に位置する (図 6)。実施例 11 のガラスでの HTCR の増加は、高抵抗 (R) のときに有益である；通常、TCR は R とともに減少し、HTCR の増加は、TCR をより低下し、高 R のときの取り扱いおよびノイズ (通常、RuO₂ 系抵抗の問題) を改

善するTCRドライバ類の添加を許容する。

【0081】（実施例27～31）表6、および図7および図8は、他の導電性 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ （ルテニウム酸ビスマス）および銅含有ビスマス酸塩ガラスである実

施例3のガラス、 $30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{CuO}_x \cdot 30\text{SiO}_2$ の使用を示している。

【0082】

【表6】

組成（重量％）

実施例No.	27	28	29	30	31
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
実施例11ガラス	-	40.0	10.0	20.0	30.0
実施例3ガラス	40.0	-	30.0	20.0	10.0
有機媒体100％までの残量					

R ($\Omega/\square/\text{mil}$)	226.1	12165.0	1991.9	1080.1	1184.0
CV (%)	9.32	14.0	12.7	8.49	6.15
HTCR (ppm/°C)	-239.9	-371.7	-274.4	-97.7	-137.1
CTCR (ppm/°C)	-520.9	-760.1	-498.7	-272.9	-350.6

【0083】*実施例29、30および31は、実施例27および28の適当量のブレンドすることにより調製した。（実施例27および28は、ロールミルにより調製した。）

実施例27～31で用いた $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は、かなり低い表面積を有するルテニウム酸ビスマスである。しかしながら、それは、依然として、CdおよびPbを含有しない系の性質を示している。表6、および図7および図8は、ビスマス酸塩ガラス（実施例3）は高濃度のCuOを含有するが、依然として低TCRをもたらすことを示している。しかしながら、高表面積ルテニウム酸ビスマスを有する同じガラス（実施例3）は、異なる挙動を示す。

【0084】（実施例32～34）次の三つの実施例（32～34）は、 CoRuO_4 （サーミスタ材料）の現場処方の試験を示している。ここで、二種のCo含有ビスマス酸塩ガラスは、当業界で挑戦している低抵抗NTCサーミスタを製造する。典型的には、抵抗が減少するとNTCサーミスタのTCRが増加し、これは、完全に負のTCRを有する低抵抗のNTCサーミスタを得るために有益である。

【0085】 CoRuO_4 の現場処方の試験の組成は、表7に示す。

【0086】

【表7】

	組成 (重量%)		
実施例 N o .	32	33	34
RuO ₂	20.0	20.0	20.0
実施例 5 ガラス	50.0	-	
実施例 6 ガラス	-	50.0	
実施例 2 ガラス			50.0
有機媒体 100 % までの残量	<hr/>		
第 1 回焼成			
R (Ω/□/mil)	11.118	-12.984	32.46
C V (%)	10.6	7.40	6.47
HTCR (ppm /℃)	-599.0	-392.3	-844.9
CTCR (ppm /℃)	-1019.0	-678.1	-1022.0
第 2 回焼成			
R (Ω/□/mil)	25.569	26.924	42.417
C V (%)	11.8	9.26	7.81
HTCR (ppm /℃)	-832.8	-530.4	-607.6
CTCR (ppm /℃)	-1333.0	-877.0	-1137.0
第 3 回焼成			
R (Ω/□/mil)	40.508	49.757	54.617
C V (%)	10.2	11.5	11.6
HTCR (ppm /℃)	-962.4	-706.5	-650.0
CTCR (ppm /℃)	-1469.0	-1091.0	-1265.0
第 4 回焼成			
R (Ω/□/mil)	51.757	90.803	63.352
C V (%)	8.71	16.0	12.5
HTCR (ppm /℃)	-1008.0	-918.3	-670.0
CTCR (ppm /℃)	-1474.0	-1299.0	-1322

【0087】表7のデータは、Co含有ガラス/RuO₂の組み合わせは、低抵抗率および完全に負のTCRを示す結果になることを示す。再焼成で、TCRは減少し、抵抗率は増加する。

【0088】さらに、実施例32および33は、焼成の回数の作用として、TCRの普通でない挙動を示す。これらの実施例は、実施例34と比較される。(実施例34は、同じ濃度のRuO₂を含有するが、単純なケイ酸ピスマスガラス70Bi₂O₃・30SiO₂を含む。)実施例32、33および34の電気的比較は、焼成回数の作用として表6に示し、対応するHTCRは図9に示す。二種のCo含有ガラス(実施例32および33)は、低抵抗率および負のTCRを有し、これは本発明のガラスだけにある独特なものである。実施例34のHTCRは、第1回焼成後の実施例32および33のHTCRより小さい。焼成回数が増加するにつれて、実施例32および33は、HTCRが単調に減少するが、一方、実施例34では、第2回焼成後にHTCRの増加が

あり、第3回および第4回焼成後にHTCRで非常に小さな変化がある。

【0089】如何なる理論および説明にとらわれることなく、コバルト含有ガラスの特異な挙動が、低抵抗NTCサーミスタに効果的に利用されることが確信される。Co₂RuO₄は、実施例32および33で現場処方されることが推測される。

【0090】(実施例35~47)実施例4、5および9のガラス混合物を用い、これらを(Bi₁Gd)Ru₂O₇およびCo₂RuO₄と混合し、有機媒体を95重量%のレベルまで添加することにより、一連の12種の厚膜組成物を調製した。このデータは、表8に示した。表8は、この系の種々の組成物のRおよびTCRを示す。

【0091】RuO₂-Co₂RuO₄-ピスマス酸塩ガラス。実施例35は、参照点としてなる；単純系RuO₂-実施例5ガラス(コバルトガラス)である。

【0092】これらの実施例は、低抵抗率で、小さい負

のTCRを示している。実施例36、37および46は、単純系 Co_2RuO_4 —実施例5ガラスにおけるRおよびTCRを示す。実施例36、44、および45は、 Co_2RuO_4 の濃度固定に対する、 Co_2RuO_4 —Bi—ガラス系のガラス組成の効果を示している。

【0093】亜鉛ガラス（実施例44）は、CoおよびFeガラスを含有している組成物、実施例36および45のそれぞれより、TCRが大きい。実施例36、44および45は、CoおよびFeガラスがTCRを低くする点で優れていることを示す。実施例46および47

は、 $\nu\Omega$ 範囲での非常に負のTCRを示す。繰り返すが、これらの負のTCRは、本発明の Co_2RuO_4 —CoおよびFeピスマス酸塩ガラスだけにある独特のものである。実施例38～43は、 RuO_2 — Co_2RuO_4 —ガラス5の系を取り扱う。ここで、 RuO_2 と Co_2RuO_4 とを異なる比で用いると抵抗はぴったり合うが、TCRは依然として低く、低抵抗NTCサーミスタに最適である。

【0094】

【表8】
組成（重量%）

実施例No.	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
RuO_2	20.0	-	-	5.0	10.0	15.0	5.0	10.0	15.0	-	-	-	-
Co_2RuO_4	-	40.0	20.0	30.0	20.0	10.0	15.0	10.0	5.0	40.0	40.0	50.0	50.0
実施例5ガラス	50.0	30.0	50.0	35.0	40.0	45.0	50.0	50.0	50.0	-	-	20.0	-
実施例4ガラス	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-	-	-
実施例9ガラス	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-	20.0
有機媒体100%までの残量													
R ($\Omega/\square/\text{mil}$)	11.12	207.79	10.665	56.16	58.17	43.69	127.55	52.0	34.87	31.15	339.29	1986.0	1246.6
CV (%)	10.6	5.07	20.5	5.46	6.90	4.46	4.83	3.55	3.38	7.74	7.37	7.54	5.85
HTCR (ppm/°C)	-599	-4618	-1772	-2373	-2014	-1408	-1207	-1121	-1190	-1175	-4742	-8137	-7110
CTCR (ppm/°C)	-1019	-4273	-2712	-2180	-2186	-1902	-1962	-1867	-1858	-1495	-4443	-78,440	-19,850

【0095】

【発明の効果】本発明は、鉛およびカドミウムを含まない厚膜ペースト組成物であり、基板上の抵抗またはサーミスタパターンを形成するのに好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例11—実施例2— $\text{BiGdRu}_2\text{O}_7$ の系で、導体濃度を30重量%と一定にした場合の、ガラス比[実施例11/(実施例11+実施例2)]に対する抵抗を示すグラフである。

【図2】実施例11—実施例2— $\text{BiGdRu}_2\text{O}_7$ の系で、導体濃度を30重量%と一定にした場合の、ガラス比[実施例11/(実施例11+実施例2)]に対する、HTCR、CTCRおよびギャップ(GAP) (HTCR-CTCR)を示すグラフである。

【図3】実施例11—実施例2— $\text{BiGdRu}_2\text{O}_7$ の系で、導体濃度を20重量%と一定にした場合の、ガラス比[実施例11/(実施例11+実施例2)]に対する抵抗を示すグラフである。

【図4】実施例11—実施例2— $\text{BiGdRu}_2\text{O}_7$ の系で、導体濃度を20重量%と一定にした場合の、ガラス比[実施例11/(実施例11+実施例2)]に対する、HTCR、CTCRおよびギャップ(GAP) (H

TCR-CTCR)を示すグラフである。

【図5】実施例2—実施例11— RuO_2 の系で、導体濃度を20重量%と一定にした場合の、ガラス比[実施例11/(実施例11+実施例2)]に対する抵抗を示すグラフである。

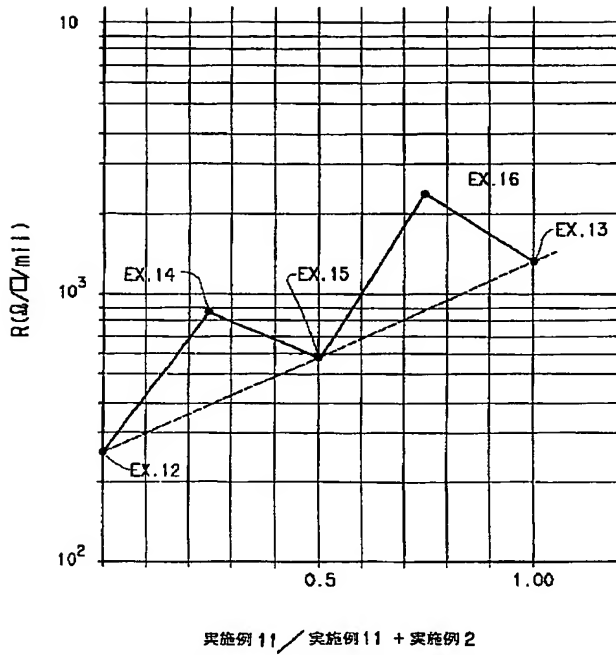
【図6】実施例2—実施例11— RuO_2 の系で、導体濃度を20重量%と一定にした場合の、ガラス比[実施例11/(実施例11+実施例2)]に対する、HTCR、CTCRおよびギャップ(GAP) (HTCR-CTCR)を示すグラフである。

【図7】実施例3—実施例11— $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の系で、導体濃度を30重量%と一定にした場合の、ガラス比[実施例11/(実施例11+実施例3)]に対する抵抗を示すグラフである。

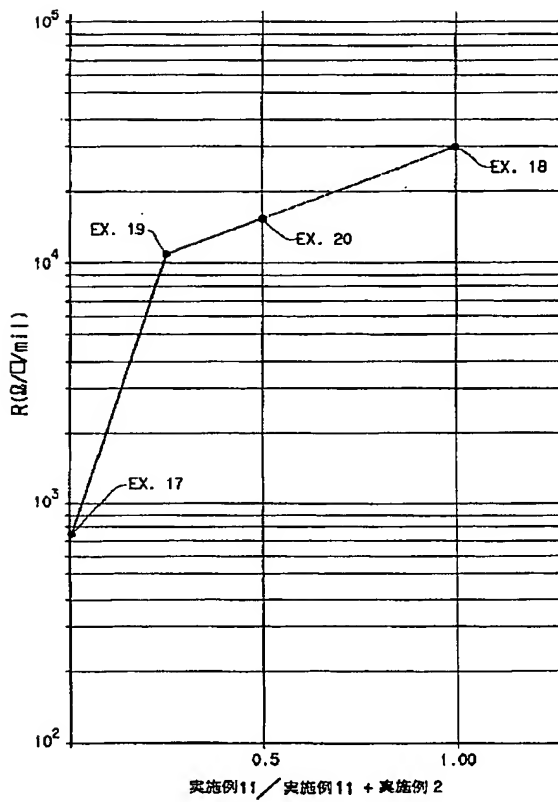
【図8】実施例3—実施例11— $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の系で、導体濃度を30重量%と一定にした場合の、ガラス比[実施例11/(実施例11+実施例3)]に対する、HTCR、CTCRおよびギャップ(GAP) (HTCR-CTCR)を示すグラフである。

【図9】[実施例11/(実施例3+実施例11)]焼成の回数に対するHTCRを示すグラフである。

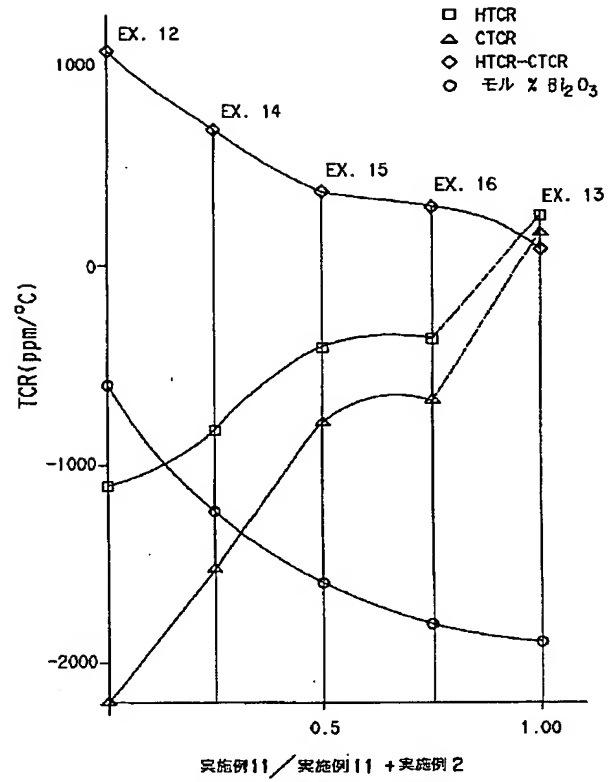
【図1】



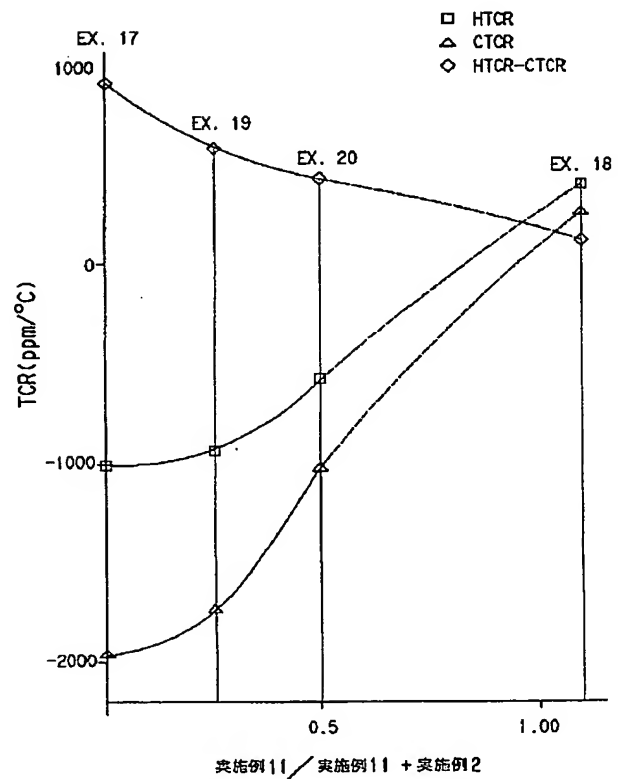
【図3】



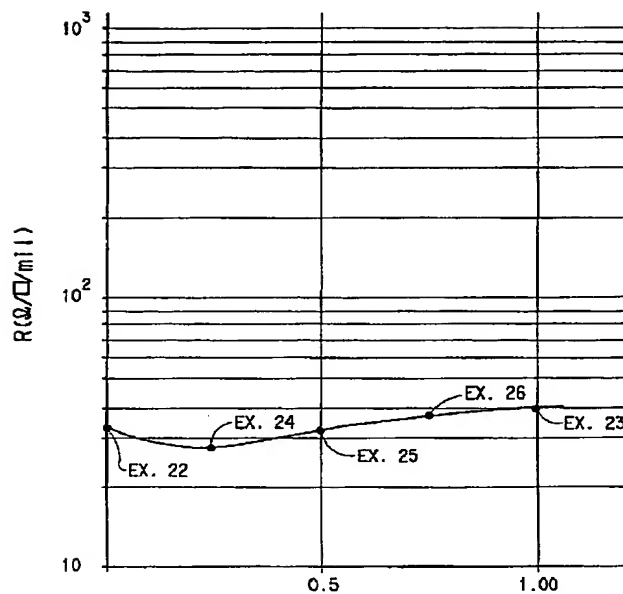
【図2】



【図4】

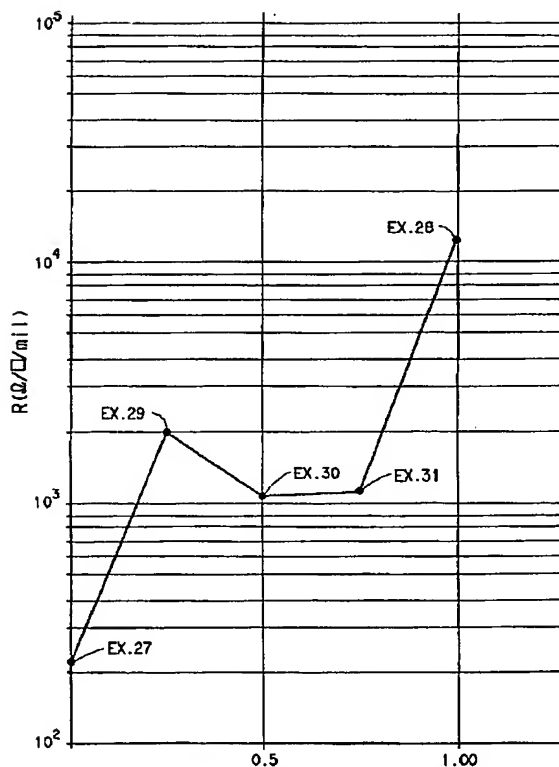


【図5】



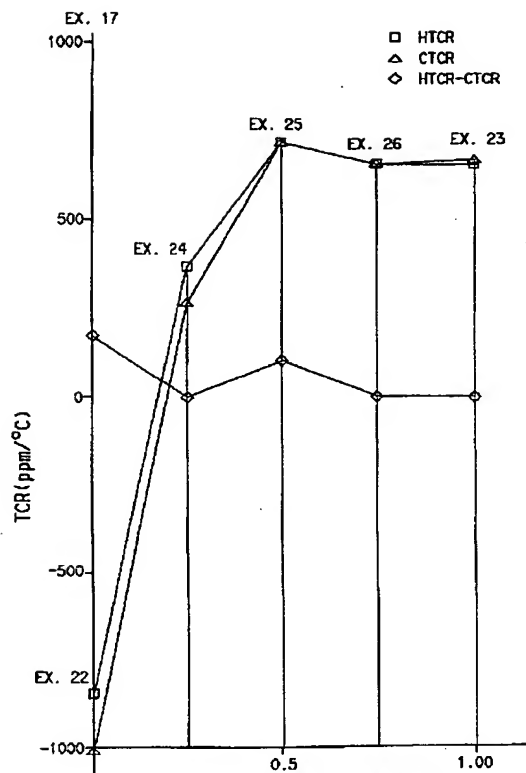
実施例11 / 実施例11 + 実施例2

【図7】



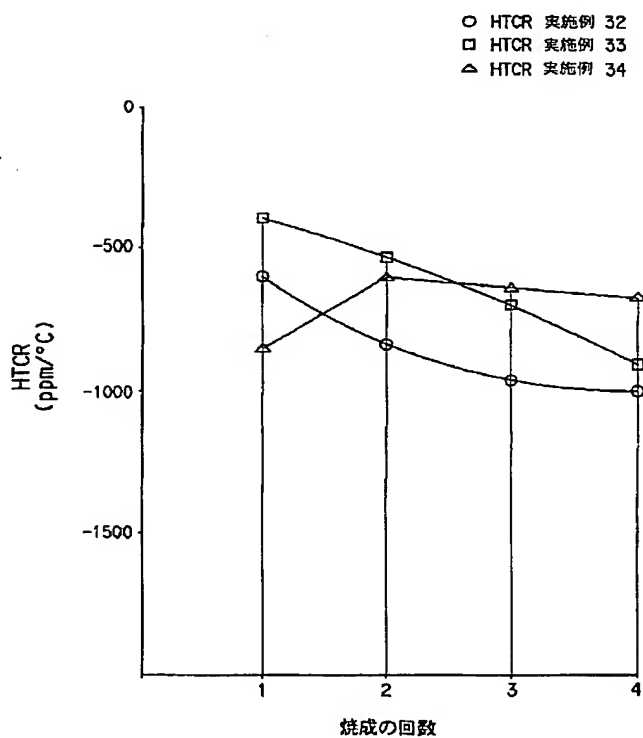
実施例11 / 実施例11 + 実施例2

【図6】

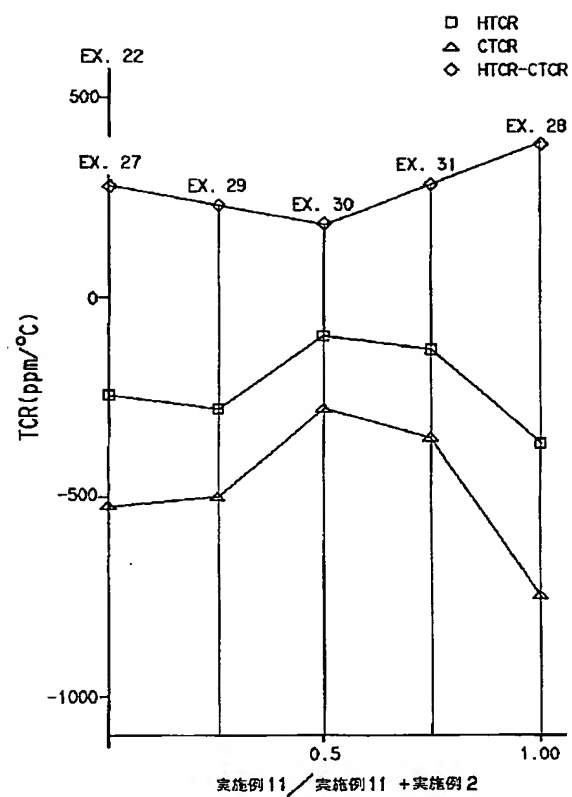


実施例11 / 実施例11 + 実施例2

【図9】



【図8】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.